

# 修士論文

## CO<sub>2</sub> 臨界点近傍における CO<sub>2</sub>-アルコール系気液平衡の測定と 部分モル過剰量の解析

平成 26 年度

首都大学東京大学院 都市環境科学研究科  
都市環境科学専攻 分子応用化学域

加藤研究室 13888404 市川 正浩  
指導教官 加藤 覚

## 第一章 緒言

### 1-1.背景

1-1-1.化学プラントの抱える問題…1

1-1-2.二酸化炭素の環境負荷…1

1-1-3.二酸化炭素の工業原料利用…1～2

1-1-4.相平衡を測定する意義…3

1-1-5.二酸化炭素 - アルコール系気液平衡測定における問題点…4

1-1-6.推算モデル…5

1-1-7.参考文献…6

### 1-2.目的…7

## 第二章 実験

### 2-1.実験装置・操作…8～9

2-1-1.気液平衡測定装置…8

2-1-2.ガスクロマトグラフィー…9

### 2-2.使用試薬…10

## 第三章 結果と考察

### 3-1.相平衡測定…11～

#### 3-1-1.予備実験…11～17

3-1-1-1.トラップ数の検討…11

3-1-1-2.リボンヒーター温度の検討…12

3-1-1-3.CO<sub>2</sub> 流量の検討…12～13

3-1-1-4.ガスクロマトグラフィー検量線…14～17

#### 3-1-2.液面高さの検討…18～22

#### 3-1-3.相平衡測定…23～27

3-1-3-1.二酸化炭素 - メタノール系…23

3-1-3-2.二酸化炭素 - エタノール系…24

3-1-3-3.二酸化炭素 - 2-メトキシエタノール系…25～27

### 3-2.推算モデルの検討…28～44

3-2-1.従来型マーギュレス式による液相組成、活量係数推算…28～34

3-2-2.クラスター化係数を含む修正マーギュレス式による

液相組成、活量係数推算…35～38

3-2-3.本研究で用いた Excel VBA ソースコード一例…39～44

### 3-3.部分モル過剰量の解析…45～48

## 第四章 結論・・・49

## 第五章 謝辞・・・50

## 第一章 緒言

### 1-1.背景

#### 1-1-1.化学プラントの抱える問題

化学プラントは現在、石油精製、工業製品製造のため数多くが操業している。これらプロセスの抱える問題として、エネルギー変換の際や工業製品の製造の際に二酸化炭素(以降CO<sub>2</sub>)を排出してしまうことが挙げられる。

#### 1-1-2.二酸化炭素の環境負荷

CO<sub>2</sub> の抱える問題は二点ある。第一に温室効果がある事。第二に処理方法が不確立であることである。

#### 1-1-3.二酸化炭素の工業原料利用

本研究では、反応成分としての利用を提案したい。

反応式を以下 Fig.1-1 に示す。[1]

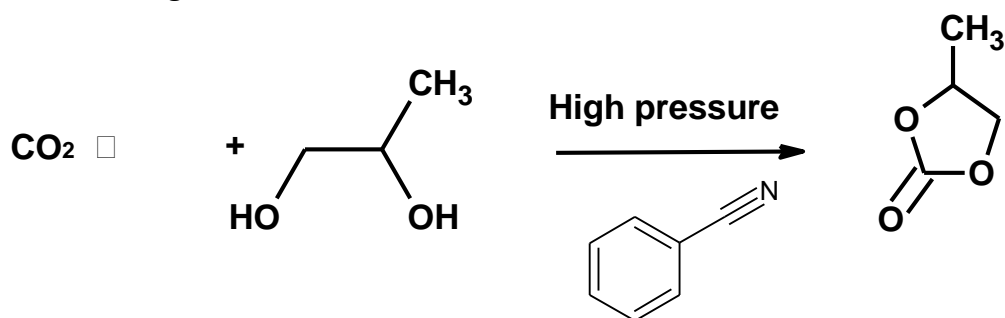


Fig.1-1 炭酸プロピレン合成のための反応式

この反応は高圧条件下でニトリルベンゼンを触媒として、二酸化炭素とプロピレングリコールから炭酸プロピレンを合成するものである。

炭酸プロピレンはリチウムイオン二次電池の電解質溶液に用いられるため、このプロセスの実用化が求められている。

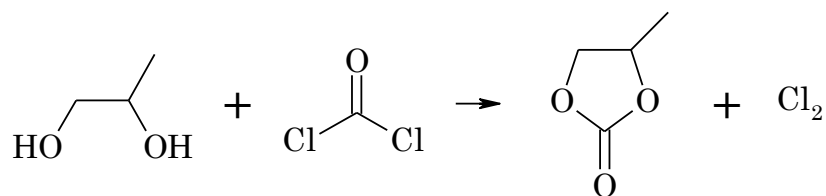
しかし、このプロセスの実用化を考えた際、二酸化炭素とプロピレングリコール（アルコール）の分離が必要となる。

よって本研究では、二酸化炭素 - プロピレングリコールの気液平衡の測定を目的とし、モデル系として二酸化炭素 - メタノール系と二酸化炭素 - エタノール系、そして二酸化炭素 - 2-メトキシエタノール系を測定することとした。

### 補足[2]

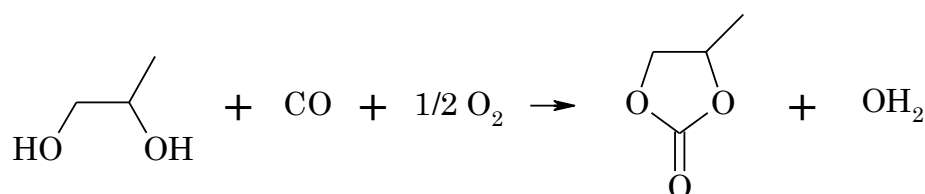
炭酸プロピレンには複数の合成法がある。次ページよりそれら反応をまとめた。

### 1) ホスゲン法



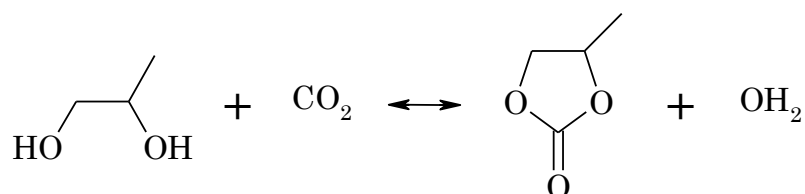
特徴…反応が熱力学的に容易。猛毒(ホスゲン、塩素)。

### 2) 酸化的 CO 法



特徴…反応が複雑。毒性(一酸化炭素)。

### 3) CO<sub>2</sub> 一段階法



特徴…反応が単純。正反応が熱力学的に不利。

これらの固定化反応の生成物である炭酸プロピレン(Propylene Carbonate: PC)は、ポリカーボネート原料、リチウムイオン電池電解液、燃料添加剤、溶剤等として有用な化合物である。PC の製造法は、現在 1)ホスゲン法が主要なプロセスであるが、猛毒であるホスゲンを原料とすることや、塩素を大量に必要とすることなど、多くの問題を抱えた反応プロセスであり、これに代わる製造法が強く求められている。そこで、反応物・生成物ともに無毒であり CO<sub>2</sub> の固定化が可能なことから、3)CO<sub>2</sub> 一段階法のプロピレングリコールと CO<sub>2</sub> の反応による PC の合成が注目されている。

しかし当反応は、CO<sub>2</sub> の反応性が十分でなく、また逆反応が起こるため、副生する水を適当な脱水剤を用いて取り除かなければ収率は最高で 1%程度である。従って、高圧下で行われる CO<sub>2</sub> の反応条件下で、水を物理的に分離する方法の開発が必要である。最も効率的な脱水方法は、気相を液化させることによる反応系外への分離であり、そのためには反応物や生成物を成分とする気液平衡関係が重要である。そこで本研究では、CO<sub>2</sub> 一段階法の平衡制約の解消による固定化反応の効率化のために、CO<sub>2</sub>+アルコール系の圧力-気相モル分率(P,y)気液平衡関係の測定と解析を行った。

#### 1-1-4.相平衡を測定する意義

ここに水 - エタノール系の既往の推算(P,y)線図 (Fig1-2) [3]と既往の測定結果 Fig1-3[4]を示す。

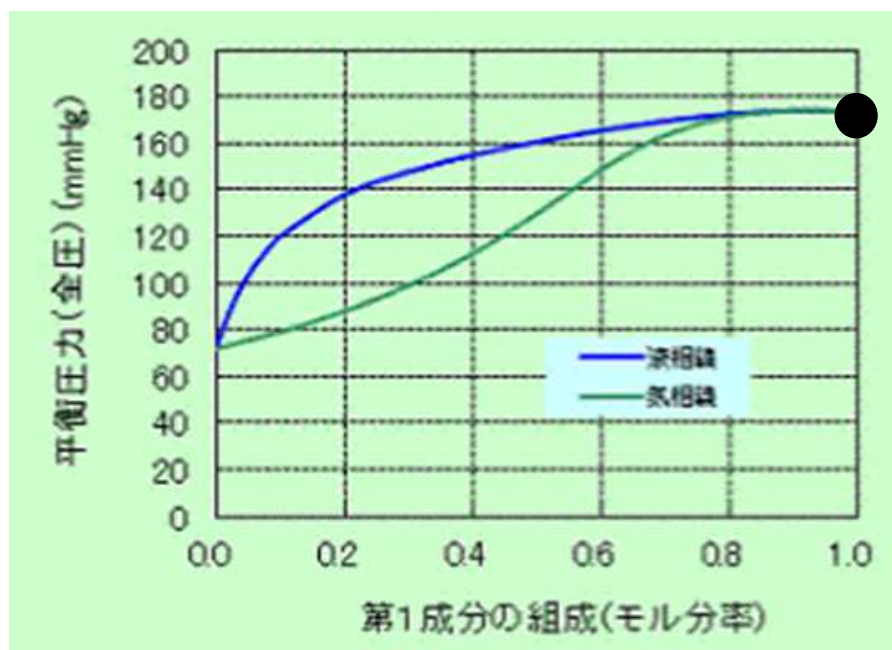


Fig.1-2 従来の熱力学関係より推算曲線 (水 - エタノール系)

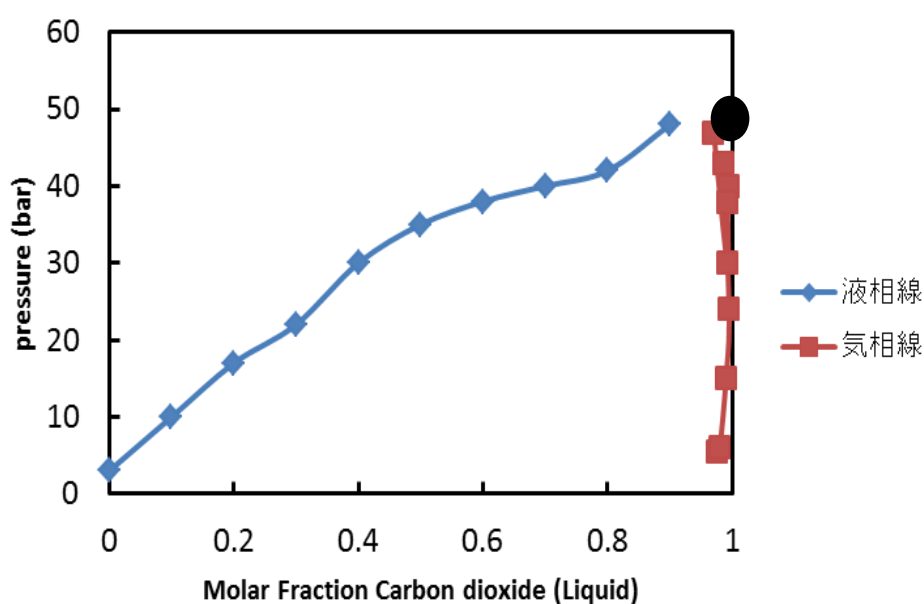


Fig.1-3 既往の測定結果より気液平衡曲線 (CO<sub>2</sub>-EtOH 系)

両者を比較すると、変化の傾向もさることながら熱力学推算値のように測定結果が純蒸気圧に収束していないことがわかる。この推算結果と実際の測定結果のずれは、化学プラント設計の際、大きな障害になると考えられる。よって本研究では、新たな測定法の提案やその測定結果の解析を通じて、このずれの原因を解明することにした。

### 1-1-5.二酸化炭素 - アルコール系気液平衡測定における問題点

本項では測定方法についてまとめた。下図 Fig.1-4、Fig.1-5 に代表的な気液平衡測定方法を示した。

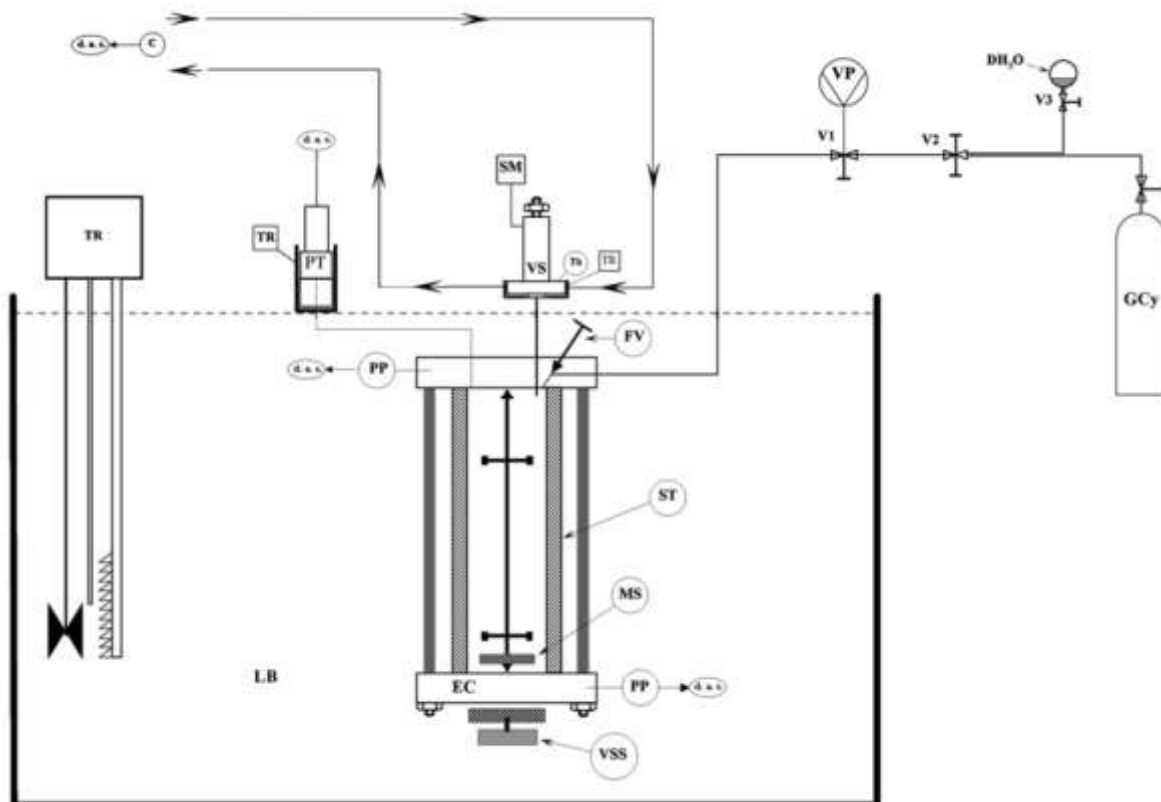


Fig.1-4 静置型気液平衡測定装置

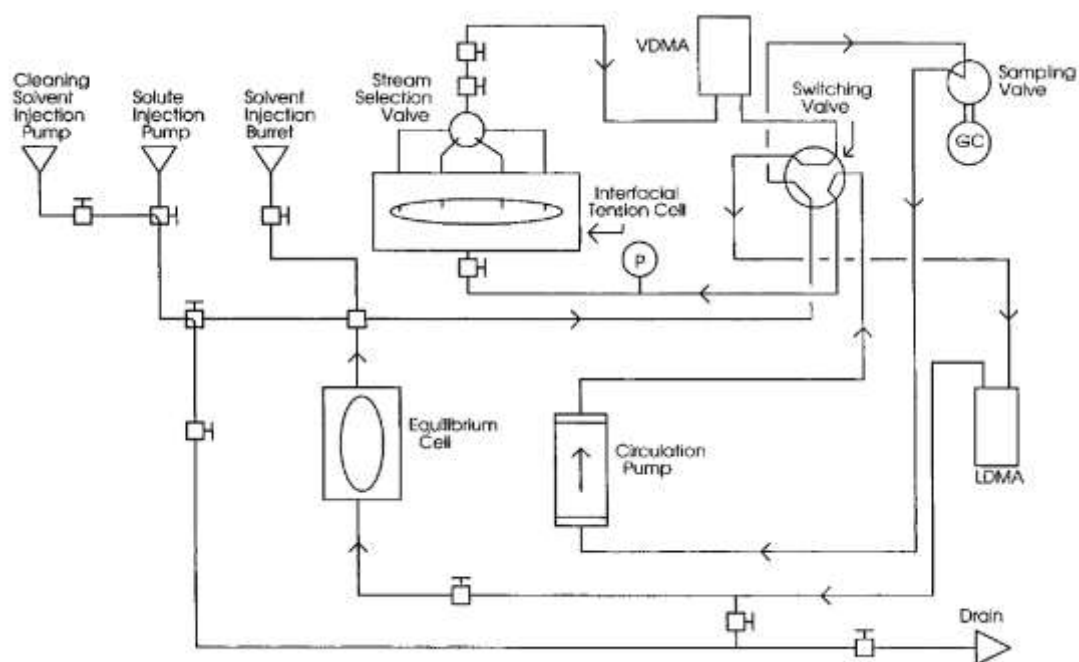


Fig.1-5 循環型気液平衡測定装置

装置図の中に示される矢印の方向に気体、液体物質が流通している。静置式は平衡セルに両方の物質を少しずつ充填し、吸引器で試料を回収、分析する方式が多い。また循環型は液体、気体状物質の両方を流通させながら接触させ、平衡を形成している。

しかし両者とも、流量を変えたとしても抽出量が一定であれば平衡に達しているという間違った判定法のもと測定を行ってしまっている。

よって本研究では、円筒型の平衡セルを用いることにより、アルコール仕込み量を変えることで液面高さを変え、それにより気体と液体の接触時間を変えられる、半回分式セル法に従った測定装置を用いた。

#### 1-1-6.推算モデル

既往の研究において、推算モデルは大きく分けて 2 つに分けられる。一つ目は気体の状態方程式に混合側を組み合わせたものである。このモデルの長所は混合側の高い自由度により正確な曲線が引きやすいことである。対して短所は熱力学の原則に従っていないことである。本研究では熱力学を重視したいと考え、熱力学関係式に活量係数式を組み合わせたものを用いることとした。このモデルの長所はキブス・デュエム式など熱力学関係に則していることである。

#### 1-1-7.本研究で用いた部分モル過剰量

本研究では系内で起こる現象の解明のため、部分モル過剰量による解析をすることとした。 $Hi/RT$ (部分モルエンタルピー)は分子間相互作用を、 $Si/R$  (部分モルエンタルピー)は分子配置を示しており、この二者で解析することで、どちらの寄与が大きいのか検討した。



#### 1-1-7.参考文献

- [1] E. Da Silva , W. Dayoub , G. Mignani , Y. Raoul , M. Lemaire, Catalysis Communications.29 (2012) 58–62
- [2]2013 年度修士論文,栗田翔著
- [3]Excel による気液平衡データ集,東京理科大学教授大江修三編著  
[http://s-ohe.com/VLE\\_Data/](http://s-ohe.com/VLE_Data/)
- [4]Jimmy A. López, Víctor M. Trejos, Carlos A. Cardona, Fluid Phase Equilibria.275 (2009) 1–7
- [5] 加藤昌弘, 児玉大輔, 杉山光紀 .高圧力の科学と技術 Vol. 16, No. 3 (2006)

## 1-2.目的

本研究の目的は二酸化炭素 - アルコール系気液平衡の測定と解析である。この目的達成のため、新規測定方法の平衡達成確認のための液面高さの検討、特異な現象を引き起こす本系の測定による特異現象の再現、推算モデルの構築、部分モル過剰量の解析の以上 4 項目を行った。

## 第二章 実験

### 2-1.実験原理

#### 2-1-1.気液平衡測定装置

##### 2-1-1-1.実験装置概要

実験装置の概要図をここに示す。(Fig.3-1)

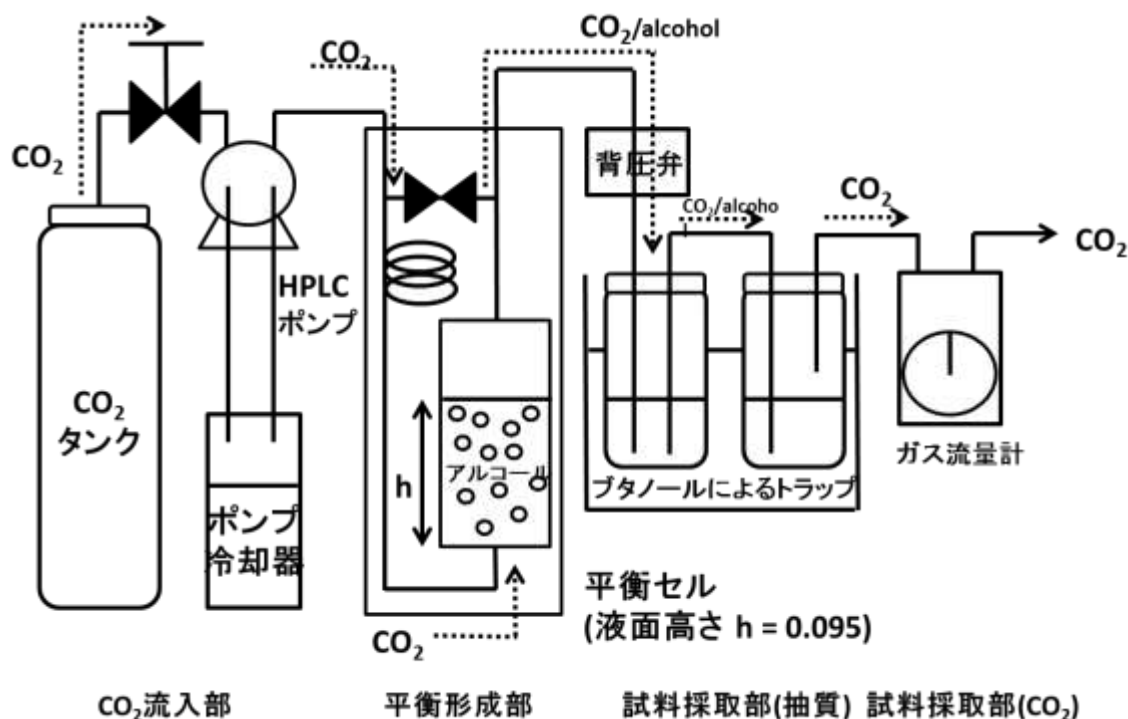


Fig.3-1 装置概要図

本実験装置の特徴は、気液平衡形成の箇所に半回分式セルを用いている点である。半回分式セル(Fig.3-2)は高さ 20 cm、直径 1 cm の円柱型である。このセルの特徴は、液面高さを抽質(本研究ではアルコール)の仕込み量により変更できることである。この液面高さを変更した試行実験により気液平衡に達しているか定量的に確認することができる。この検討が半回分式セル法の特徴であり、2-1-2.項で述べたように他の可視窓による内部観察による相平衡形成判定や、気体流量を変える検討方法とは異なる点である。

次に二酸化炭素の流通経路を中心に、装置の物質の流れを記す。二酸化炭素を高圧ポンプから HPLC ポンプ(PU-980)へ供給し、 $-20^{\circ}\text{C}$ に冷却液化し、一定流量 (2 mL/h) でセル内へ送液した。平衡セル(HPLC 恒温オーブン, CO-965)で気体になり、抽質と接触、気液平衡状態となる。抽質を含んだ二酸化炭素は背圧弁により大気圧になり、抽質はブタノール中にトラップした。(CO<sub>2</sub>-2-メトキシエタノール系ではエタノール、CO<sub>2</sub>-PC 系では溶媒なしの冷却したバイアル瓶にてトラップした。)トラップ後の混合液はガスクロマトグラフィー (GC-8A) にて分析した。二酸化炭素流量を用いて、アルコール気相分率を決定した。測定条件は結果の Table にまとめた。

### 2-1-1-1.半回分式流通型セル法

本研究では Fig.2-1 の装置で半回分式流通セル法による気液平衡測定を行った。従来法と比較すると気体組成データのための測定になってしまう反面、単位時間あたりの気体流量を変えずに気液平衡を確認できることが長所である。

### 2-1-2.ガスクロマトグラフィー

本研究で使用したガスクロマトグラフィーについて記述する。



Fig.2-3.本研究で使用したガスクロマトグラフィーGC-8A

このガスクロマトグラフィーは TCD 検出器を搭載している。搭載しているカラムは Thermon-1000 5% sunpak-A であり、その充填剤はポーラスポリマービーズ,Sunpak-A である。このカラムの特徴は、分解能が高いこと、その中でも特に分離分析が困難だった水、n-プロパノールなども検出可能であることである。

またクロマトパックには C-R8A を使用した。



Fig.2-4.本研究で使用したクロマトパック(C-R8A)

分析条件は下表 Table2-1 にまとめた。

Table2-1 分析操作条件

分析操作条件 (by GC-8A[TCD])	
注入部,検出器温度	150℃
カラム温度	200℃
キャリアガス	He
溶媒	1-ブタノール(以降1-BuOH) (CO <sub>2</sub> +MeOH,CO <sub>2</sub> +EtOH)
	エタノール (CO <sub>2</sub> +C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> )

## 2-2.使用試薬

本研究で使用した試薬を以下(Table2-2)に記した。

Table2-2 使用試薬一覧

試薬名	購入先	純度
1-ブタノール	関東化学	99.0%
メタノール	関東化学	99.8%
エタノール	関東化学	99.5%
2-メトキシエタノール	関東化学	99.0%
アセトン	関東化学	99.0%

このうちアセトンは平衡セルや装置内、器具の洗浄に用いたものである。

## 第三章 結果と考察

### 3-1.相平衡測定

#### 3-1-1.予備実験

##### 3-1-1-1.トラップ数の検討

本研究では、半回分式流通型セル法に従った装置を用いたが、気体流量計を通過した気体に抽質が溶けている可能性が示唆された。よって本項ではトラップ数の検討のため従来の二段トラップの分析に加えて、三段目のトラップを増設し、更に出口気体を捕集、GC-8Aにて分析を行った。出口組成の分析には気体用シリンジ(SHIMADZU 製、ガスタイトシリンジ HSS セット)を使用した。実験条件は 6 MPa, 30 °C メタノールを用いて行った。

以下 Table 3-1 に示したのは、二つの系における一段目、二段目、三段目のトラップと出口における抽質のモル数である。またトラップの一段目、二段目の箇所は Fig.4-1 に示した。

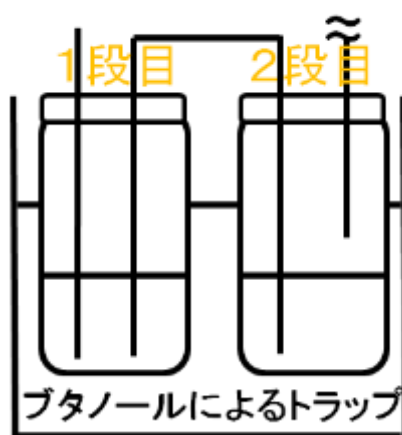


Fig.3-1 装置内トラップ模式図

Table3-1 段数の検討

段数の検討			
一段目	二段目	三段目	出口
2.141mol	0.011mol	0.001 mol	0.000000001 mol

この結果より、三段目以降は抽出量が極端に少ないことがわかった。また気体流量計を通過した二酸化炭素には、アルコールがほぼ溶けていないことがわかった。よって、以降は二段階トラップとした。

### 3-1-1-2.リボンヒーター温度の検討

本研究で用いたリボンヒーターによる加熱で、流体にどの程度伝熱しているか測定できず、また適正温度でなければ抽質が配管内で詰まる可能性が示唆されたため、オープンから背圧弁までの配管に巻きつけているリボンヒーターの設定温度を検討することにした。

実験条件はリボンヒーターの温度は 20 °C～30 °C、6 MPa, 30 °C でメタノールを用いて行った。リボンヒーターは赤点線で示す場所に設置している。

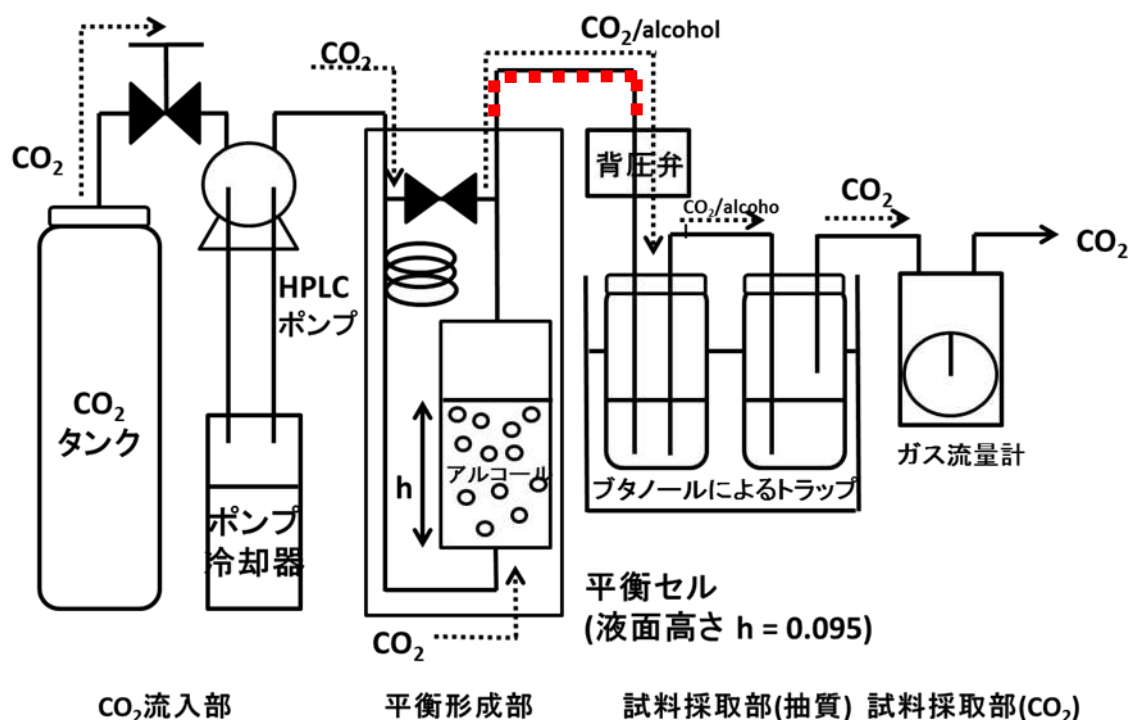


Fig.3-2 装置図

結果は以下 Fig.3-3, Table3-2 の様になった。

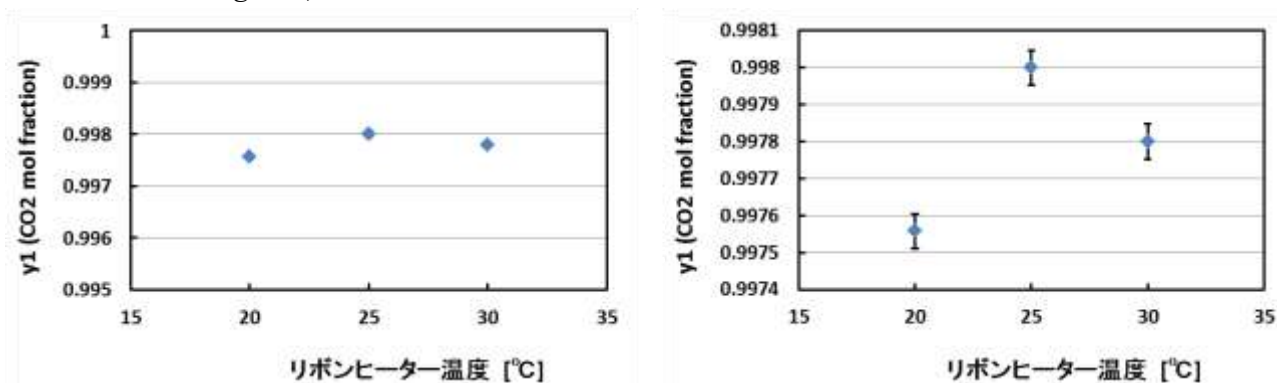


Fig.3-3  $y_1$  vs リボンヒーター温度

Table3-2 リボンヒーター温度の検討における測定結果

	温度		
$y_1$	20 °C	25 °C	30 °C
一回目	0.997625	0.998055	0.997855
二回目	0.997525	0.997975	0.997775
三回目	0.997525	0.997968	0.99777

縦軸に y1（気相二酸化炭素分率）横軸にリボンヒーターの温度を取ったグラフをこちらに示した。左右の違いは縦軸の最大値、最小値の違いである。この結果より温度間に大きな違いは見られなかった。しかし低温である 20℃の抽出量が低くなっている。これは低温すぎて、気体が暖められていない可能性が示唆された。よってオープン温度と同じ温度もしくは少し高いほうがよいと考えられる。

### 3-1-1-3.CO<sub>2</sub> 流量の検討

本研究では半回分式セル法に準じて実験を行っているため、流量が一定であることが必要である。実験条件はリボンヒーターの温度は 30 ℃、6 MPa,30 ℃ でメタノールを用いて行った。二酸化炭素流量は HPLC ポンプの示準値で 1.0 mL/min～2.0 mL/min に変更し、検討を行った。結果は Fig.3-4、Table3-3 にまとめた。

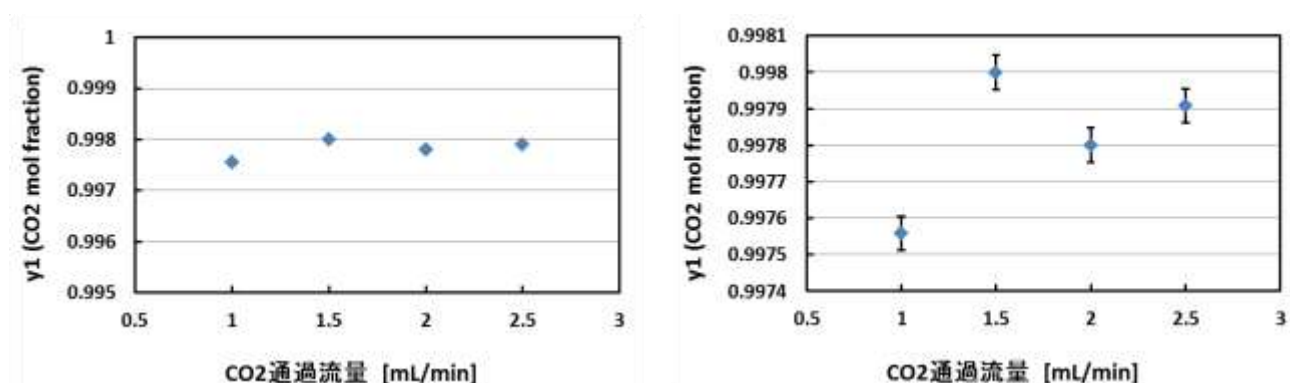


Fig.3-4 y1 vs CO<sub>2</sub> 通過流量

Table3-3 流量検討結果

	流量			
y1	1.0 mL/min	1.5 mL/min	2.0 mL/min	2.5 mL/min
一回目	0.997625	0.998055	0.997855	0.997675
二回目	0.997525	0.997975	0.997775	0.9977752
三回目	0.9975252	0.997968	0.99777	0.9982752

この結果より流量は実験結果に大きな影響はないことがわかった。今後は誤差範囲がわずかながら小さかった 2.0 mL/min 条件で実験していくことを定めた。

### まとめ

実験装置の動作条件はトラップ数 2 つ、ヒーター温度はオープンと同値、流量は 2 mL/min と定めた。



### 3-1-1-4.ガスクロマトグラフィー検量線

予備実験の最後に、クロマトグラフィー検量線を作成した。この検量線はガスクロマトグラフィー(以降 GC)の測定値と実際の質量とのずれを補正するために作成した。なので標準溶液にはトラップに使用した溶媒を用いた。分析回数は1 サンプルにつき MeOH-BuOH 系、EtOH-BuOH 系については2 回、2-Met-EtOH-EtOH 系については3 回分析を行った。分析結果の再現性を確認するためである。

#### MeOH-BuOH 系

試料の質量等測定結果を Table3-4,ガスクロマトグラフィーの測定結果を Table3-5 に、検量線を Fig.3-5 に示した。

Table3-4 MeOH-BuOH 系検量線用試料

サンプル No.	MeOH [g]	total [g]	BuOH [g]	MeOH [mol]	BuOH [mol]	Ratio [-]
1	0.2917	3.4207	3.129	0.009104245	0.04222672	0.215604
2	0.137	3.3924	3.2554	0.004275905	0.04393252	0.097329
3	0.081	3.4532	3.3722	0.00252809	0.04550877	0.055552
4	0.0425	3.4421	3.3996	0.001326467	0.04587854	0.028913

Table3-5 MeOH-BuOH 系検量線 GC 検出結果

No.	Area MeOH	Area BuOH	Area.Ratio(-)	Mol.Ratio(-)
1	78501	665597	0.11794074	0.215603877
	66346	562939	0.11785646	0.215603877
2	23088	436211	0.05292851	0.097328921
	36352	686947	0.0529182	0.097328921
3	12058	404877	0.02978188	0.055551705
	16038	539501	0.02972747	0.055551705
4	9340	611946	0.01526278	0.028912578
	10697	704070	0.01519309	0.028912578

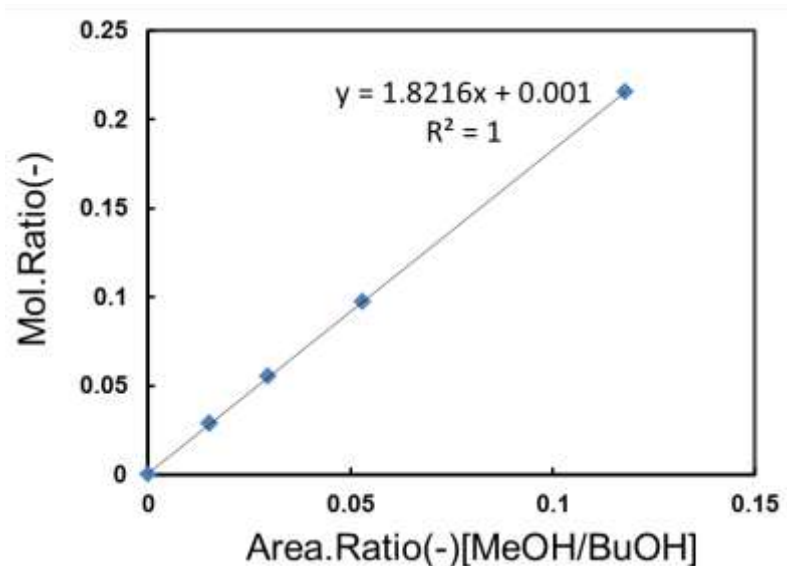


Fig.3-5 MeOH-BuOH mol vs Area 検量線

検量線は縦軸に測定した質量から算出した mol 比を、横軸に GC の検出値であるエリア比をとった。結果より  $R^2$  の高い正確な検量線が得られた。

### EtOH-BuOH 系

MeOH-BuOH 系と同様に試料の質量等測定結果を Table3-6, ガスクロマトグラフィーの測定結果を Table3-7 に、検量線を Fig.3-6 に示した。

Table3-6 EtOH-BuOH 系検量線用試料

No.	MeOH [g]	total [g]	BuOH [g]	EtOH [mol]	BuOH [mol]	Ratio[-]
1	0.1731	3.3481	3.175	0.003757326	0.0428475	0.087691
2	0.0968	3.2878	3.191	0.00210115	0.04306343	0.048792
3	0.0378	3.5231	3.4853	0.000820491	0.04703509	0.017444
4	0.0261	3.6332	3.6071	0.000566529	0.04867881	0.011638

Table3-7 EtOH-BuOH 系検量線 GC 検出結果

No.	Area MeOH	Area BuOH	Area.Ratio[-]	Mol.Ratio[-]
1	28564	459162	0.06220898	0.087690659
	18676	302678	0.06170254	0.087690659
2	13169	380070	0.03464888	0.048791992
	16204	466019	0.03477111	0.048791992
3	5509	461578	0.01193514	0.017444223
	5395	458217	0.0117739	0.017444223
4	4693	595948	0.00787485	0.011638106

	5500	698526	0.00787372	0.011638106
--	------	--------	------------	-------------

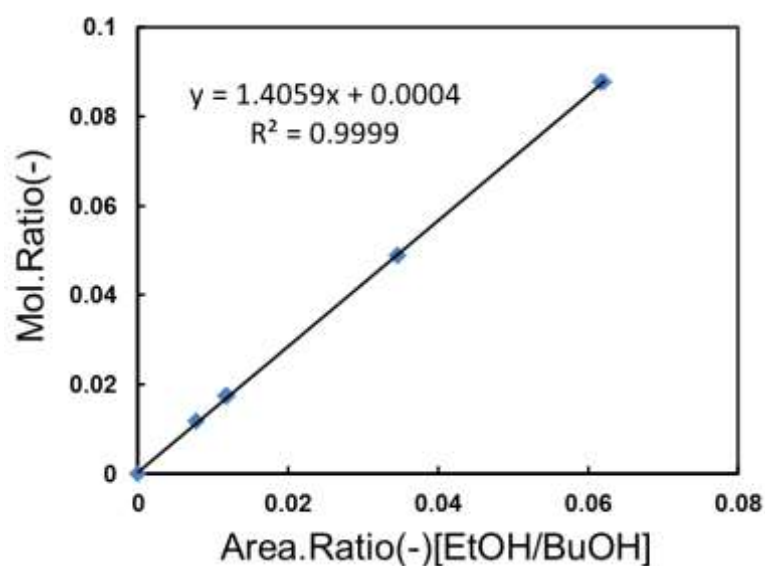


Fig.3-6 EtOH-BuOH mol vs Area 検量線

## 2-Met-EtOH-EtOH 系

MeOH-BuOH 系と同様に試料の質量等測定結果を Table3-8,ガスクロマトグラフィーの測定結果を Table3-9 に、検量線を Fig.3-7 に示した。

Table3-8 2-Met-EtOH-EtOH 系検量線用試料

No.	2-Met-EtOH [g]	Total [g]	EtOH [g]	2-Met-EtOH [mol]	EtOH [mol]	Ratio [-]
1	0.085	3.0142	2.9292	0.001117098	0.06358151	0.01757
2	0.0727	3.5675	3.4948	0.000955447	0.07585848	0.012595
3	2.7889	3.8318	1.0429	0.036652648	0.02263729	1.619127
4	0.8466	3.149	2.3024	0.011126298	0.04997612	0.222632

Table3-9 2-Met-EtOH-EtOH 系検量線 GC 検出結果

No.	Area MeOH	Area BuOH	Area.Ratio(-)	Mol.Ratio(-)
1	83863	3530972	0.02375068	0.017569546
	104967	4667725	0.02248783	0.017569546
	159138	7040414	0.0226035	0.017569546
2	19882	1280591	0.01552564	0.012595132
	22411	1462259	0.01532629	0.012595132
	51562	3309219	0.01558132	0.012595132
3	2533230	1210284	2.09308724	1.619126955
	1609710	764799	2.10474909	1.619126955

	4285574	2068691	2.07163564	1.619126955
4	1699219	5784092	0.29377455	0.222632271
	1608648	5482428	0.2934189	0.222632271
	1145200	3942620	0.29046675	0.222632271

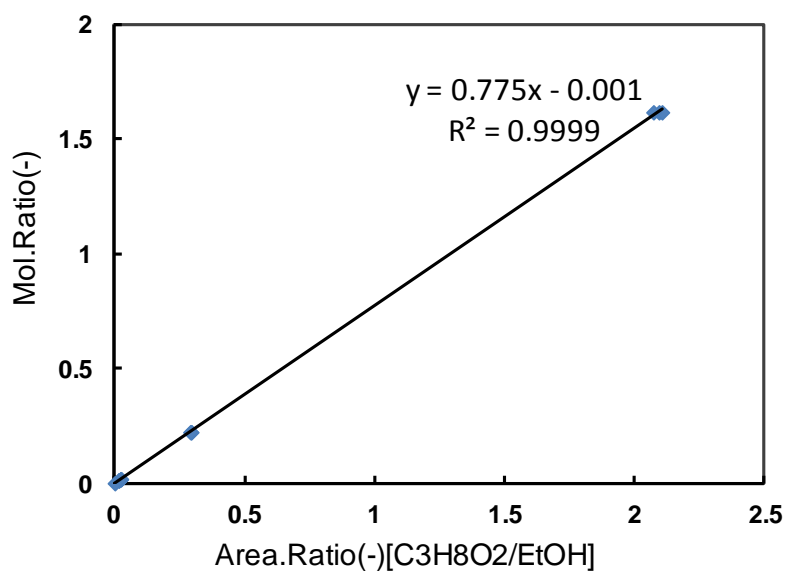


Fig.3-7 2-Met-EtOH-EtOH mol vs Area 検量線

### 考察

三つの系ともに  $R^2$  の高い正確な検量線が得られた。これにより今後抽出操作後の分析に今回得られた検量線の傾きを用いることにした。

また系ごとに傾きが異なるのは、物質固有の熱伝導率が異なる為と考えられる。

### 3-1-2.液面高さの検討

本研究では円筒型平衡セルを使用している。これにより抽質（アルコール）の仕込み量を変えることにより、本研究独自のパラメーターである液面高さ（以降  $h$  [m]）が変わり、バブリングされた二酸化炭素とアルコールの接触時間を変えることができる。この液面高さの変更により最適な二酸化炭素、アルコール間の接触時間を検討する事にした。この検討は本研究独自であり、長所は液面高さを変更して採取した複数の結果がある一点に収束すれば平衡を定量的に確認できる所である。

実験条件は 6 MPa, 30 °C でメタノール, エタノール, 2-メトキシエタノールを用いて行った。Fig.3-8 にメタノール, エタノールの結果を、Fig.4-9 に三物質系全ての結果をまとめた。Table 3-10 にメタノール系結果 Table 3-11 エタノール系結果 Table 3-12 に 2-メトキシエタノール系結果の実数値をまとめた。

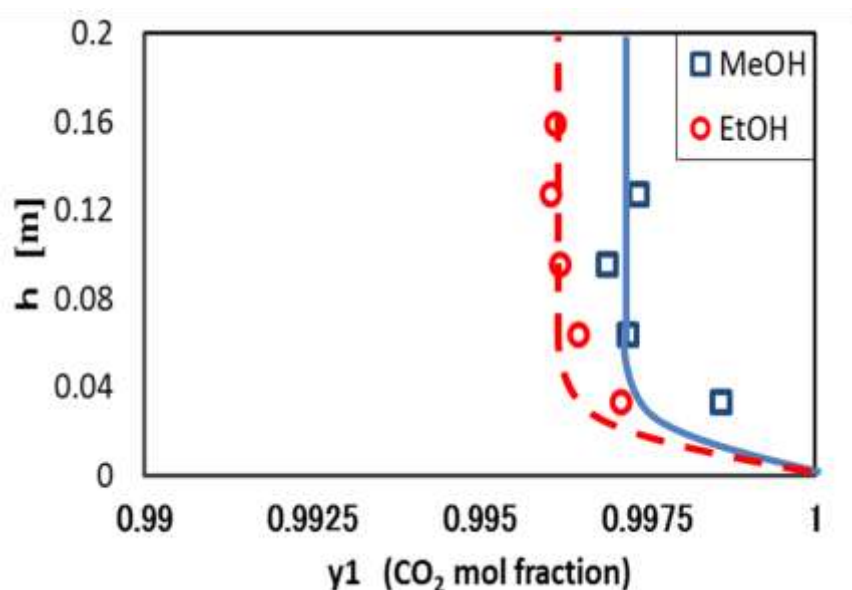


Fig.3-8 メタノール,エタノールにおける  $h$  vs  $y_1$  (CO<sub>2</sub> mol fraction)

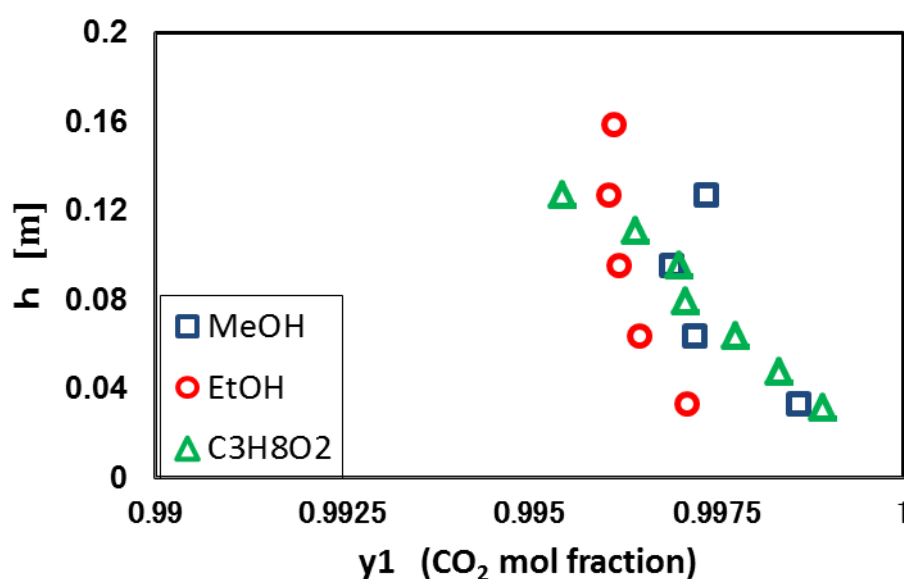


Fig.3-9 メタノール,エタノール,2-メトキシエタノールにおける  $h$  vs  $y_1$

Table3-10,MeOH 系結果実数値まとめ

MeOH 系			
アルコール仕込み量 [mL]	液面高さ [m]	y1	
50	0.159154943	0.996113	
40	0.127323954	0.99735	
30	0.095492966	0.9969	
20	0.063661977	0.9972	
15	0.047746483	0.9974	
10	0.031830989	0.9986	

Table3-11,EtOH 系結果実数値まとめ

EtOH 系			
アルコール仕込み量 [mL]	液面高さ [m]	y1	
50	0.159154943	0.99612	
40	0.127323954	0.996063	
30	0.095492966	0.996186	
20	0.063661977	0.996474	
10	0.031830989	0.9971	

Table3-12,2-Met-EtOH 系結果実数値まとめ

2-Met-EtOH 系			
アルコール仕込み量 [mL]	液面高さ [m]	y1	
50	0.159154943	0.994444	
45	0.143239449	0.994944	
40	0.127323954	0.995444	
35	0.11140846	0.996422	
30	0.095492966	0.996996	
25	0.079577472	0.997087	
20	0.063661977	0.997753	
15	0.047746483	0.998343	
10	0.031830989	0.998926	

以上の結果より、液面高さを高めると、ある一点に測定結果が収束することが分かった。

### 流量と抽出量の関係

本研究は、既往の気液平衡測定とは違う液面高さの検討を設けているが、その既往法との大きな相違点として流量一定のまま、平衡確認を定量的に行う点を挙げている。よって以下に流量とエタノール抽出量の関係を示した。

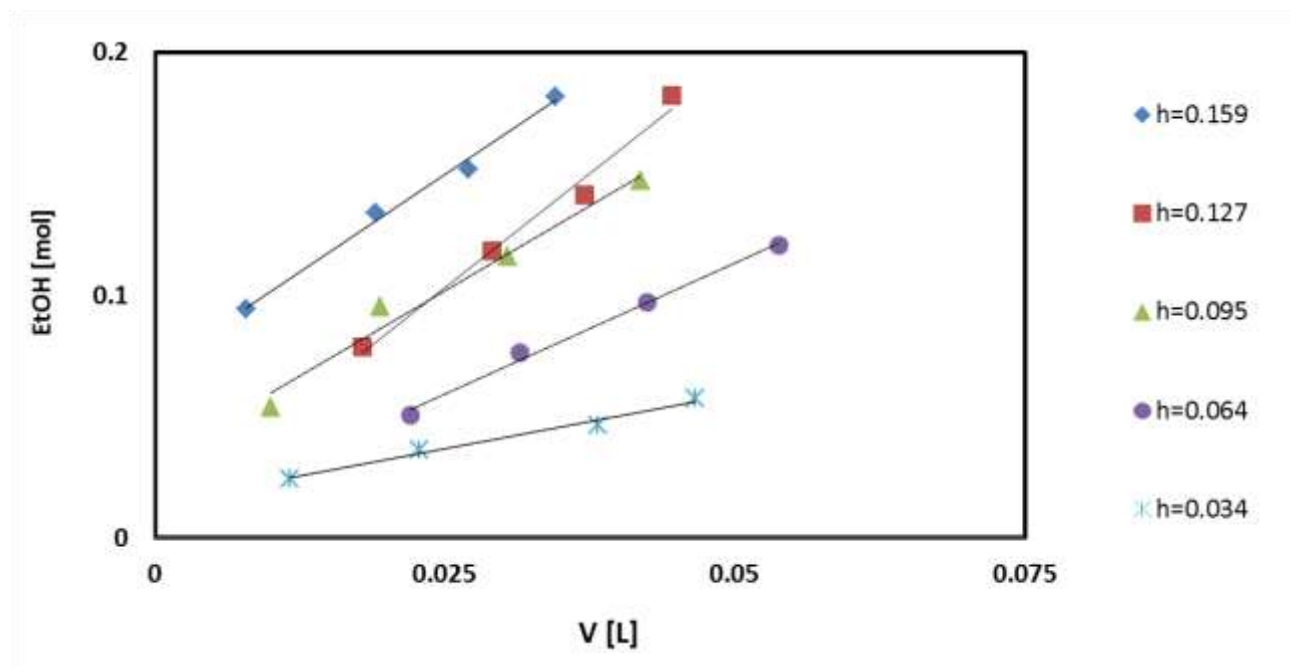


Fig.3-10 抽出量 [mol] vs 通過 CO2 体積 [mL]

このグラフは縦軸にエタノール抽出量、横軸に V (通過 CO2 体積 [mL]) を取っている。この結果より、単位抽出量が一定であること。液面高さが高いほどより正確なデータが採取できた裏付けとして、本グラフの結果も直線性が高まったことがわかった。

### 液面高さの検討に対する考察

また、本研究は共同研究者[1]の実験の構想にも着想を得ているので、その文献との比較も含め考察をまとめたい。

文献によると液面高さは以下の公式[1]にて表される。

$$\ln \frac{y^*}{y^* - y} = \frac{6(1 - \varepsilon)k}{d_p u} h$$

$y^*$ :飽和気相組成 [-],  $y$ :気相組成[-],  $\varepsilon$ :ボイド空隙率[-],  $d_p$ :セル内直径 [m],  
 $k$ :拡散係数,  $u$ :臨界流速 [L/hr],  $h$ :液面高さ[m]

この公式より、液面高さを一定以上高めれば結果が収束することがわかる。しかし、本実験の平衡セルが 0.2 m であり高さに限界があり、この公式の系の大きさを考慮していない点に問題を感じた。

よって本研究では、液面高さを安全の許す範囲で高めにとった。そのグラフを以下 Fig.3-10 に示した。

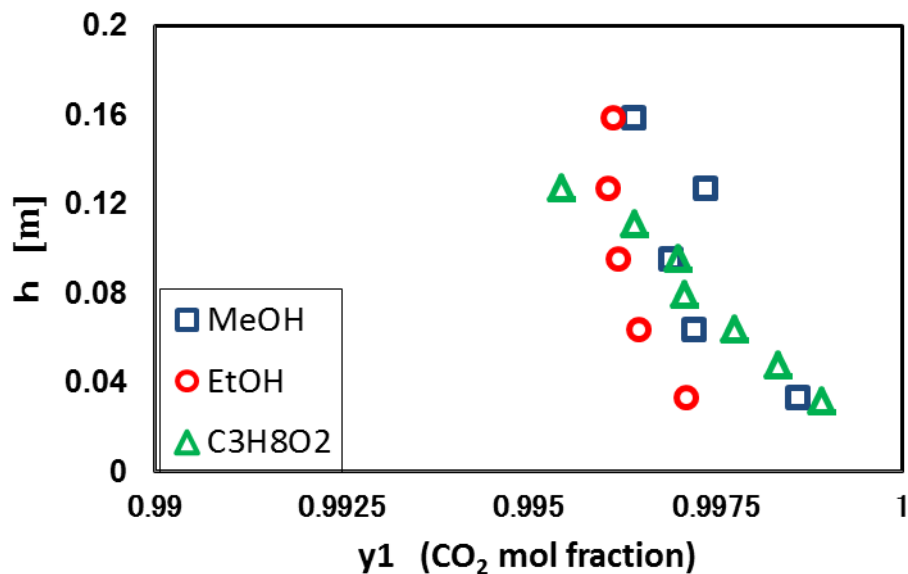


Fig.3-10 液面高さ全データまとめ

結果より特にメタノールと 2-メトキシ-エタノールに顕著だが、収束した後にさらに抽出量が過剰になる点が測定された。

これは、平衡セル内でのバブリングによる飛沫が抽出されてしまい、抽出量が高めに出たと考えられる。また実験装置の平衡セル内上部はメッシュが入っており飛沫分散を防ぐ造りになっているが、このメッシュの網目を透過してしまう単位の粒子が通過した可能性も示唆される。

よって、実験装置の改善と、公式の改善が必要である。



現時点における公式の改善点は高さ限界の考慮であるが、具体案として①実験値との比較検討を通して、液面高さ関連のパラメーターの適応範囲を定める。②Peng-Robinson 式 [2]で示されるように、系内の体積膨張は推算が非常に困難であるが、それを考慮した係数の設定。

以上を提案して、本項の結びとする。

#### 参考文献

[1] Joerg Freitag , You Yokoyama, Hidetoshi Kuramochi, Katsuya Kawamoto, Kunio Nagahama, Satoru Kato, Fluid Phase Equilibria 257 (2007) 201–206

[2] T. Adrian, M. Wendland , H. Hasse , G. Maurer , Journal of Supercritical Fluids 12 (1998) 185–221

### 3-1-3.気液平衡測定

#### 3-1-3-1.二酸化炭素 - メタノール系

本項では実際に圧力、温度を変更して気液平衡測定を行った。本研究では Table3-13 に示した実験条件で複数回（最低 1 条件に対して 2 回測定実験）を行った。実験結果は P-y 線図にまとめることとする。

Table3-13 本研究で実施した実験条件

系の名称	圧力 [MPa]	温度 [K]
CO <sub>2</sub> -MeOH	4~7	303、298、293 K
CO <sub>2</sub> -EtOH	4~7	303、298、293 K
CO <sub>2</sub> -2-Met-EtOH	4~7	303、298、293 K

以下 Fig3-11 にメタノール系の全データ（文献値含む）Table4-14 にメタノール系のデータの実数値（次ページ記載）を示す。

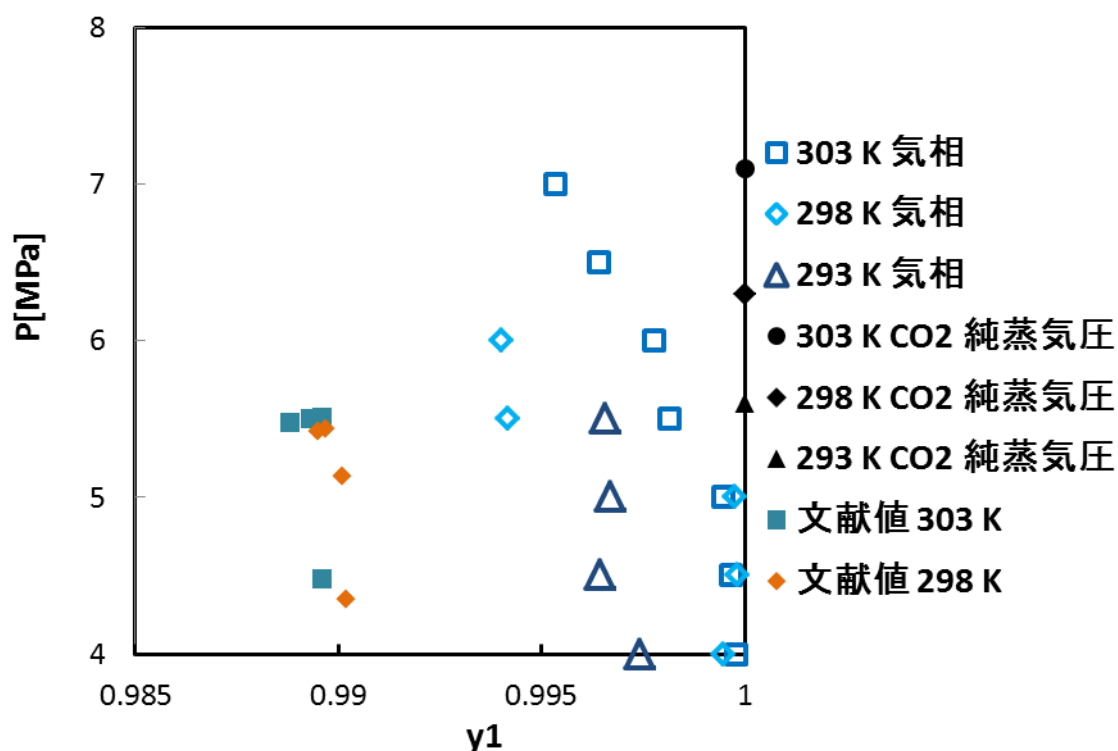


Fig3-11 CO<sub>2</sub>-MeOH における P vs y1 (CO<sub>2</sub> mol fraction)

参考:303 K [1],298 K [2]

結果より既往の研究と同様に高圧条件においてアルコール抽出量が増加し y1 が低下することがわかった。また 293 K のデータに関しては、あまり上記のような特異現象が見られないことがわかった。他の系との比較検討のため、以下にエタノール、2-メトキシエタノールのデータも記載する。

Table 3-14 CO<sub>2</sub>-MeOH 系気液平衡測定結果

T[K] = 303.15		T[K] = 298.15		T[K] = 293.15	
P [MPa]	y <sub>1</sub> [—]	P [MPa]	y <sub>1</sub> [—]	P [MPa]	y <sub>1</sub> [—]
7	0.995346	7	/	7	/
6.5	0.996405	6.5	/	6.5	/
6	0.997775	6	0.994017	6	/
5.5	0.998153	5.5	0.994185	5.5	0.996565
5	0.999473	5	0.999763	5	0.996712
4.5	0.99967	4.5	0.999808	4.5	0.99646
4	0.999787	4	0.999461	4	0.997419

### 3-1-3-2.二酸化炭素 - エタノール系

以下 Fig3-12 にメタノール系の全データ（文献値含む）Table3-15 にメタノール系のデータの実数値を示す。

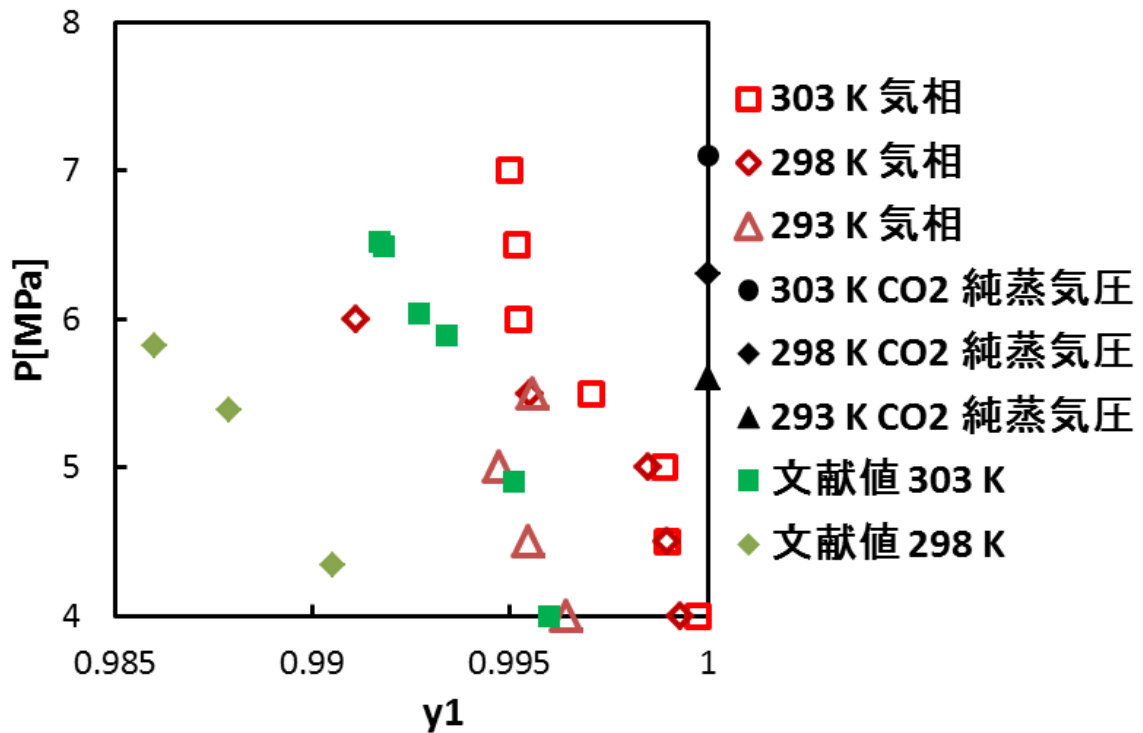


Fig3-12 CO<sub>2</sub>-EtOH における P vs y<sub>1</sub> (CO<sub>2</sub> mol fraction)

参考:303 K [3],298 K [4]

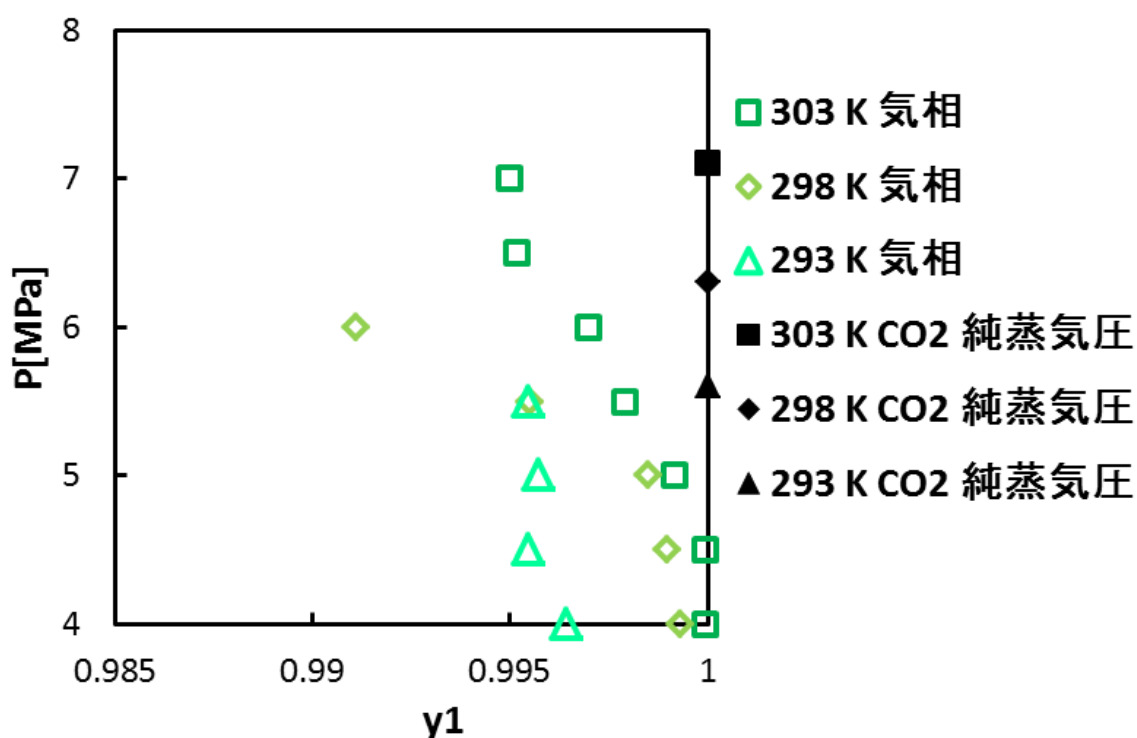
結果よりメタノール系と同様にアルコール抽出量が増加し y<sub>1</sub> が低下することがわかった。また 293 K のデータに関しては、あまり上記のような特異現象が見られないことがわかった。

Table 3-15 CO<sub>2</sub>-EtOH 系気液平衡測定結果

T[K] = 303.15		T[K] = 298.15		T[K] = 293.15	
P [MPa]	y1 [—]	P [MPa]	y1 [—]	P [MPa]	y1 [—]
7	0.994992	7	/	7	/
6.5	0.995153	6.5	/	6.5	/
6	0.995211	6	0.9911	6	/
5.5	0.997056	5.5	0.99551	5.5	0.995565
5	0.9989	5	0.9985	5	0.994712
4.5	0.99899	4.5	0.99897	4.5	0.99546
4	0.999772	4	0.99931	4	0.996419

### 3-1-3-3.二酸化炭素 - 2-メトキシエタノール系

以下 Fig3-13 に 2-メトキシ-エタノール系の全データ（文献値含む）Table3-16 にメタノール系のデータの実数値を示す。

Fig3-12 CO<sub>2</sub>-2-Met-EtOH における P vs y1 (CO<sub>2</sub> mol fraction)

結果よりメタノール,エタノール系と同様にアルコール抽出量が増加し y1 が低下することがわかった。また 293 K のデータに関しては、あまり上記のような特異現象が見られないことがわかった。

Table 3-16 CO<sub>2</sub>-2-Met-EtOH 系気液平衡測定結果

T[K] = 303.15		T[K] = 298.15		T[K] = 293.15	
P [MPa]	y1 [—]	P [MPa]	y1 [—]	P [MPa]	y1 [—]
7	0.993899	7	/	7	/
6.5	0.994953	6.5	/	6.5	/
6	0.996996	6	0.986996	6	/
5.5	0.997894	5.5	0.985894	5.5	0.995465
5	0.999174	5	0.990174	5	0.995712
4.5	0.999951	4.5	0.989951	4.5	0.99546
4	0.999956	4	0.988956	4	0.996419

### 考察

すべての系において、298 K, 303 K の CO<sub>2</sub> 純蒸気圧近傍のデータほど特異な現象[5]が起こりやすいことが分かった。これは既往の研究における報告内容に準じている。しかし、メタノール系、エタノール系に関しては文献値と傾向は同じであるが実数値にずれがあった。これは参考にした文献が半回分式セル法でない方法であったこと、また平衡の確認が取れていないものであった可能性がある。しかし、抽出量から考えると、ずれが 0.5% 程度なので、実験誤差や測定誤差と捉えることもできる。

また、今まで示したデータは CO<sub>2</sub> 純蒸気圧近傍のものであったが、純蒸気圧のデータを一部測定したので、こちらでも本項で報告する。

以下 Fig.3-13 に蒸気圧以上の結果を示す。

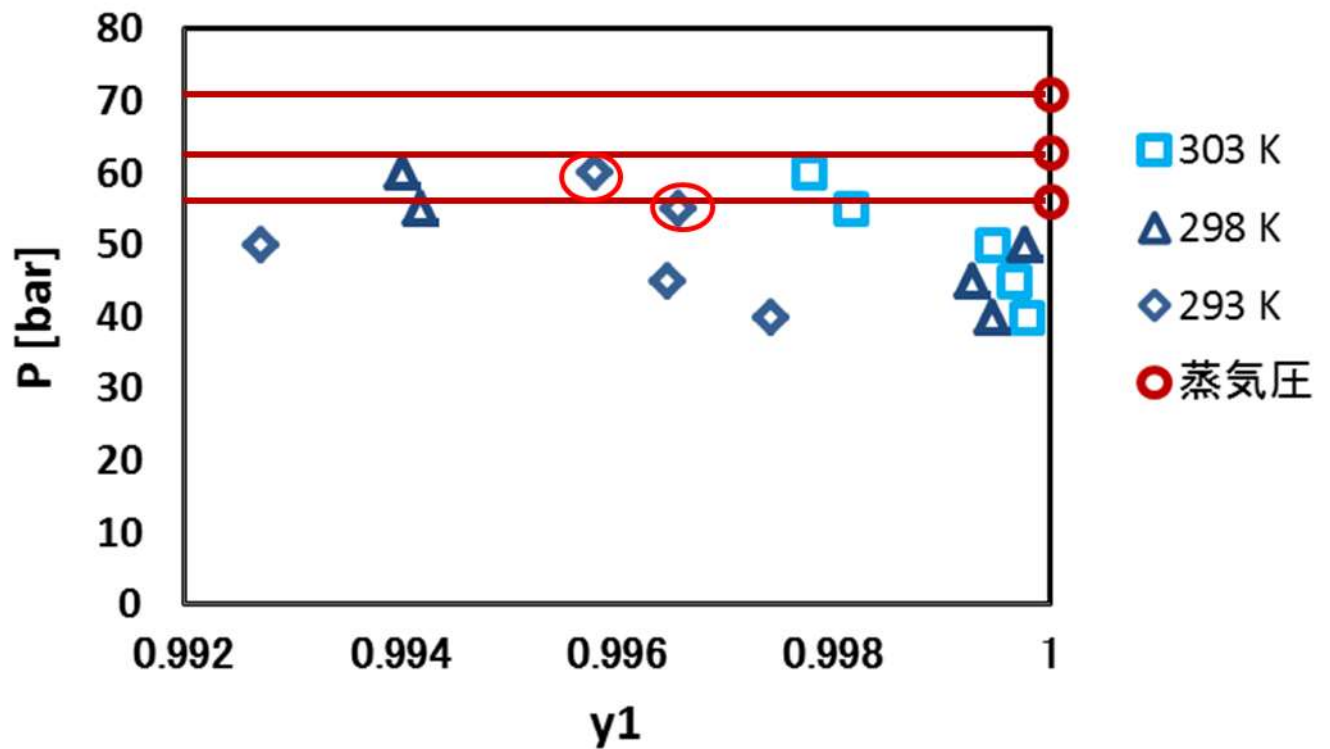


Fig.3-13 CO<sub>2</sub>-MeOH の P vs  $y_1$  (CO<sub>2</sub> mol fraction) 293 K の蒸気圧以上のデータ含む

CO<sub>2</sub> 純蒸気圧以上の点を赤で囲んで示した。この結果より既往の研究[6]に準じて、蒸気圧以上の条件のデータは今まで測定してきた特異現象とは違った傾向を取った。この臨界点近傍のデータの推算モデルとのずれの原因究明のための解析のため、次項では推算系と題して推算モデルの検討を行った。

## 参考文献

- [1] [2] Laursen, Torben; Rasmussen, Peter; Andersen, Simon Ivar, Dansk Kemi (2002), 83, (8), 19-20, 22
- [3][4] Catinca, Secuianu. J.of Supercritical Fluids 47(2008),109-116
- [5] Jimmy . López, Víctor M. Trejos, Carlos . Cardona, Fluid Phase Equilibria 275 (2009) 1–7
- [6] Robert J. Aherna, Abina M. Creana,, Katie B. Ryana, International Journal of Pharmaceutics 439 (2012) 92– 99

### 3-2. 推算モデルの検討

#### 3-2-1. 従来型マーギュレス式による液相組成、活量係数推算

緒言 1-1-6. の項目のように本研究ではマーギュレス式[1]をモデル式にすることを決めた。

今回使用した未定係数が 2 つのマーギュレス式は(4.2-1)、(4.2-2)式である。

$$\ln \gamma_1 = x_2^2(A + 2(B - A)x_1) \quad \dots(4.2-1)$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2(B + 2(A - B)x_2) \quad \dots(4.2-2)$$

( $p$ :分圧 [MPa]  $x$ :液相組成 [-]、 $\gamma$ :活量係数 [-]、 $A$ ,  $B$ :文献値 [-])

(下付き 1: CO<sub>2</sub> 2: 抽質(アルコール))

上記の式を用いる際、本研究では CO<sub>2</sub> 気相組成  $y_1$  [-] と全圧  $P$  [MPa]、そして温度  $T$  [K] のみを測定しているため。液相組成  $x_1$  を推算する必要がある。

そこでラウールの法則より

$$y_1 = \gamma_1 x_1 p_1 / P \quad \dots(4.2-3)$$

更に計算値を  $y_{1cal}$  実験値を  $y_{1exp}$  と置き、 $f(x)$  を以下(4.2-4)式のように置いた上で

$$f(x) = \gamma_1 x_1 p_1 / P - y_{1exp} = y_{1cal} - y_{1exp} \quad \dots(4.2-4)$$

とし、二分法により最適解  $x_1$  を算出、それに合わせて  $\gamma_1$ 、 $\gamma_2$  もそれぞれ(4.2-1)、(4.2-2)式より算出するプログラム ExcelVBA にて作成した。

メタノール系、メタノール系の推算結果を Table3-17～22 に、液相組成  $x_1$  に対して  $\gamma_1$ 、 $\gamma_2$  を取ったグラフを Fig.3-14～19 に示す。またプログラムの流れ図を以下 Fig.4-20 に示す。

Table3-17. 303 K における二酸化炭素 - メタノール系実験、推算結果

P [MPa]	$x_1$ [-]	$y_1$ [-]	$\gamma_1$	$\gamma_2$
7	0.961118	0.995346	1.004057	4.803415
6.5	0.846883	0.996405	1.059226	2.880682
6	0.621293	0.997775	1.334597	1.490235
5.5	0.468804	0.998153	1.621927	1.175294
5	0.385268	0.999473	1.796557	1.088507
4.5	0.324122	0.99967	1.92231	1.04859
4	0.274558	0.999787	2.017422	1.02709

Table3-18. 298 K における二酸化炭素 - メタノール系実験、推算結果

P [MPa]	$x_1$ [-]	$y_1$ [-]	$\gamma_1$	$\gamma_2$
6	0.90324	0.994017	1.023722	3.293908
5.5	0.711719	0.994185	1.191138	1.712183
5	0.528379	0.999763	1.466769	1.208792
4.5	0.423003	0.999808	1.649022	1.085671
4	0.350546	0.999461	1.768161	1.038603



Table3-19.293 K における二酸化炭素 - メタノール系実験、推算結果

P [MPa]	x1 [—]	y1 [—]	$\gamma_1$	$\gamma_2$
5.5	0.94638	0.995565	1.007986	4.74126
5	0.738045	0.994712	1.174013	2.04004
4.5	0.476707	0.99546	1.637091	1.191513
4	0.371457	0.996419	1.869314	1.079507

Table3-20.303 K における二酸化炭素 - エタノール系実験、推算結果

P [MPa]	x1 [—]	y1 [—]	$\gamma_1$	$\gamma_2$
7	0.960781	0.994992	1.004052	4.469511
6.5	0.846929	0.995153	1.057838	2.715507
6	0.638487	0.995211	1.29532	1.486797
5.5	0.490051	0.996	1.548259	1.175686
5	0.405643	0.9989	1.705338	1.086461
4.5	0.342232	0.99899	1.819346	1.045054
4	0.291066	0.999772	1.90297	1.023416

Table3-21.298 K における二酸化炭素 - エタノール系実験、推算結果

P [MPa]	x1 [—]	y1 [—]	$\gamma_1$	$\gamma_2$
6	0.912211	0.9951	1.014759	2.143151
5.5	0.787972	0.99551	1.077303	1.517119
5	0.656271	0.9985	1.179437	1.194088
4.5	0.546828	0.99897	1.274542	1.060439
4	0.462108	0.99931	1.341087	1.006288

Table3-22.293 K における二酸化炭素 - エタノール系実験、推算結果

P [MPa]	x1 [—]	y1 [—]	$\gamma_1$	$\gamma_2$
5.5	0.94628	0.995565	1.008093	4.75853
5	0.733498	0.994712	1.18129	2.006987
4.5	0.474632	0.99546	1.644248	1.18425
4	0.37111	0.996419	1.87106	1.076178

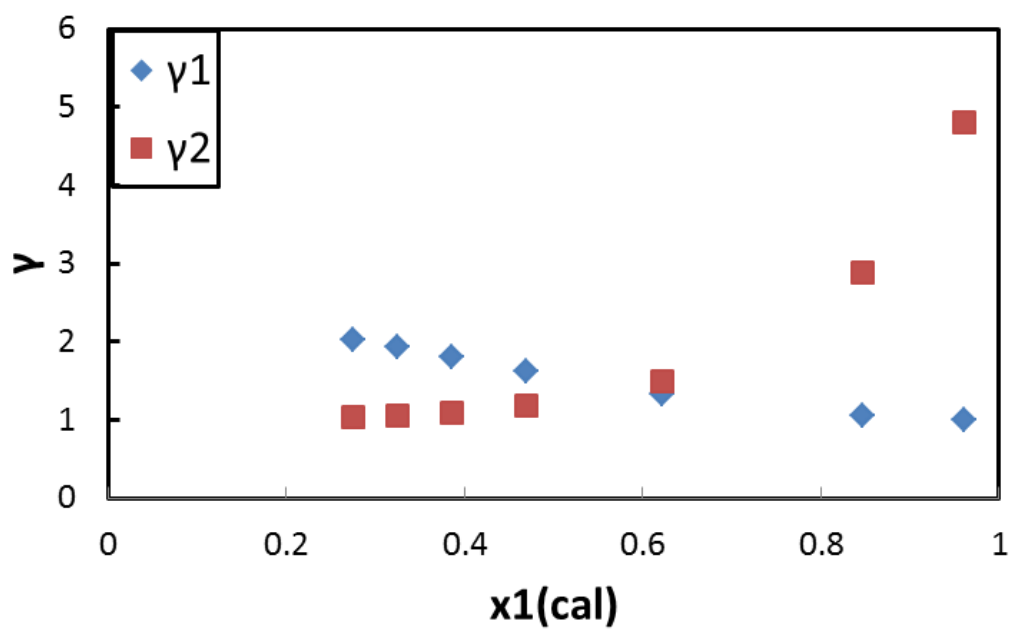


Fig.3-14. 303 K での二酸化炭素 - メタノール系  $\gamma$  vs  $x_1$

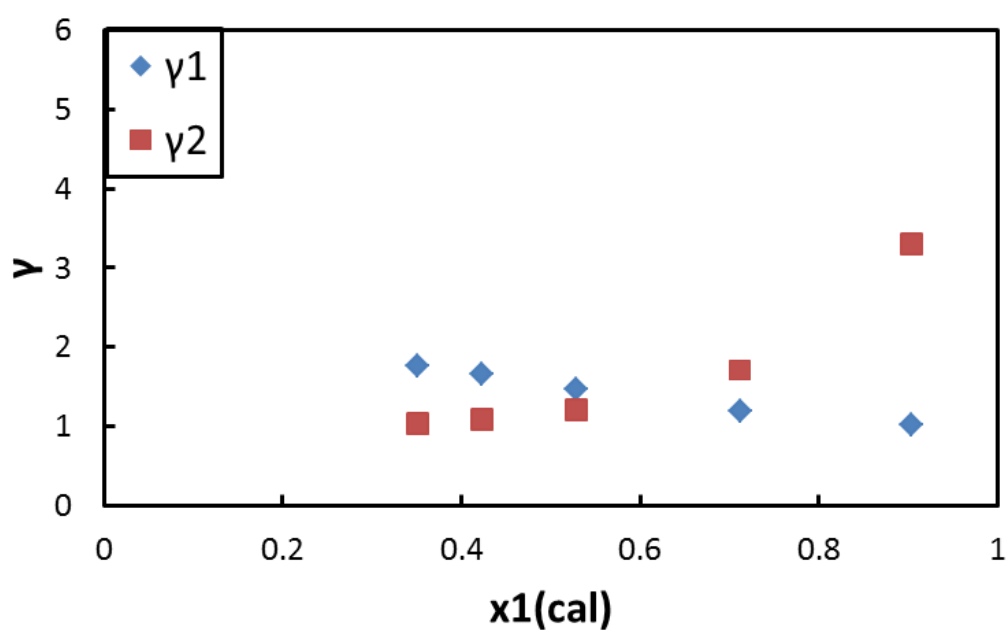


Fig.3-15. 298 K での二酸化炭素 - メタノール系  $\gamma$  vs  $x_1$

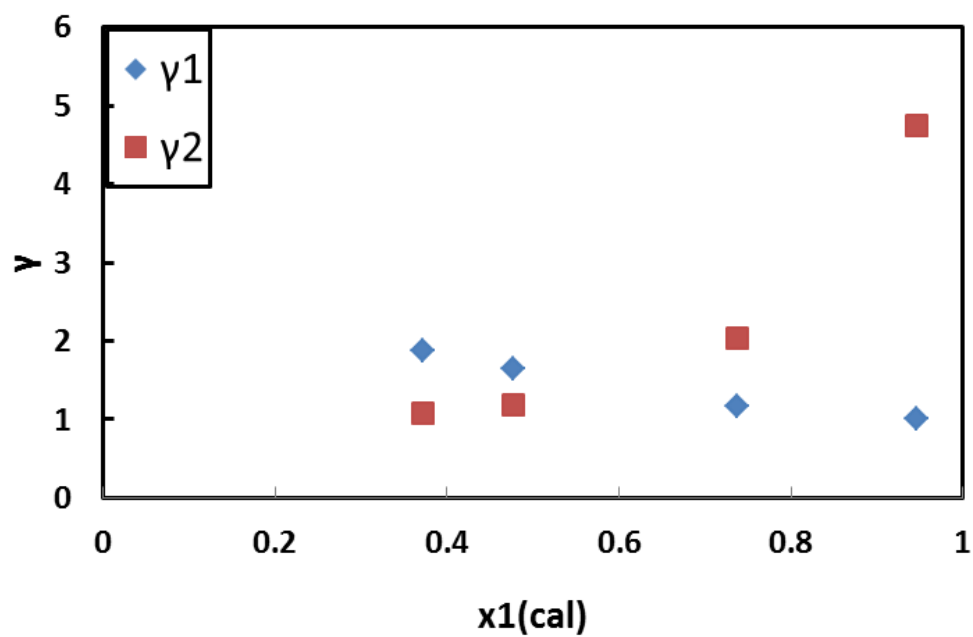


Fig.3-16. 293 K での二酸化炭素 - メタノール系  $\gamma$  vs  $x_1$

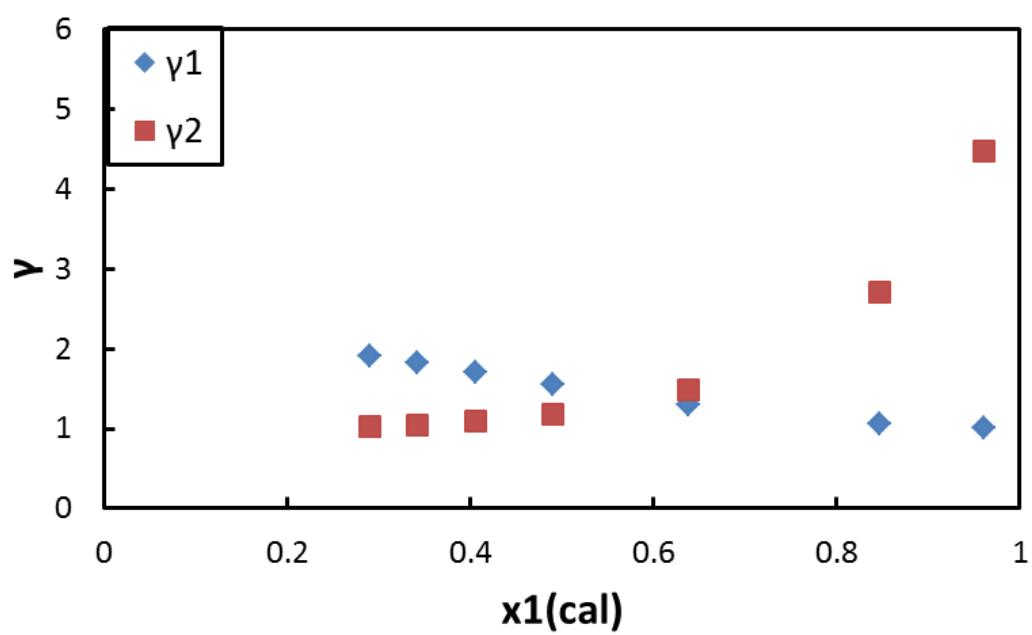


Fig.3-17. 303 K での二酸化炭素 - エタノール系  $\gamma$  vs  $x_1$

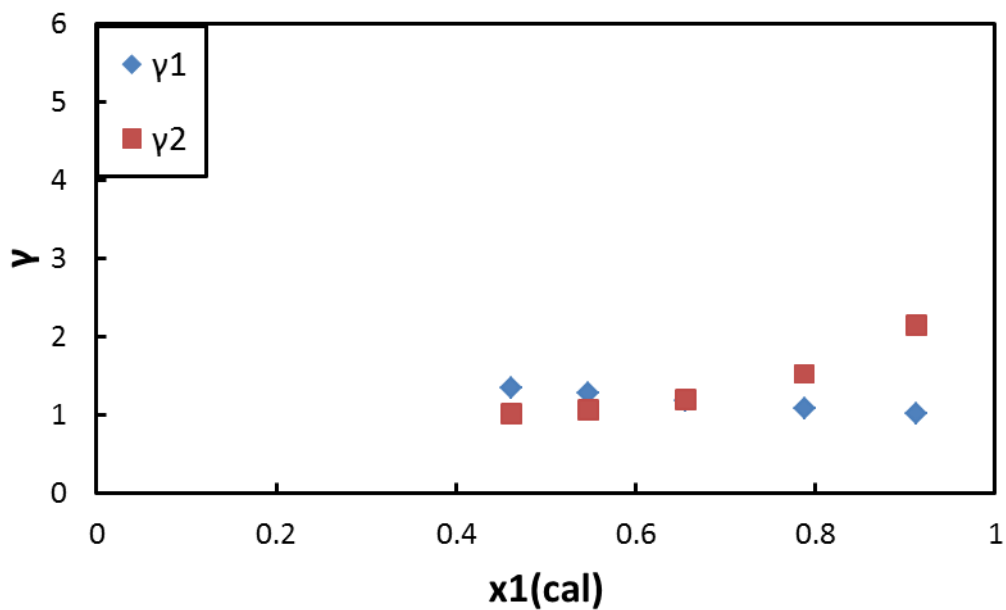


Fig.3-18. 298 K での二酸化炭素 - エタノール系  $\gamma$  vs  $x_1$

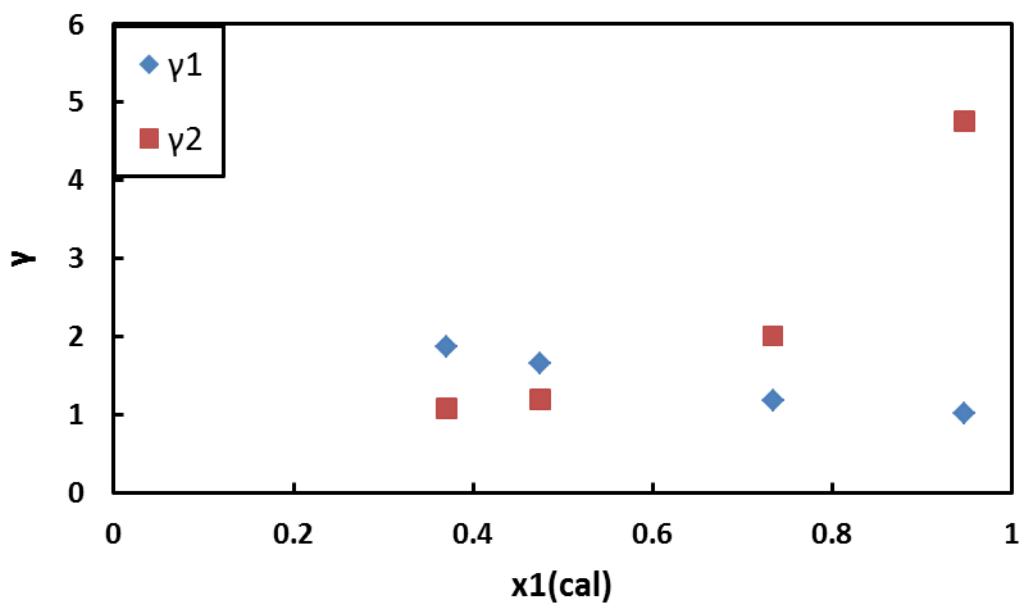


Fig.3-19. 293 K での二酸化炭素 - エタノール系  $\gamma$  vs  $x_1$

### 考察

以上グラフは横軸に二酸化炭素液相組成、縦軸に活量係数  $\gamma$  をとった。これら結果より全ての条件において同様の傾向が見られた。その傾向とは液相組成の増加につれて①  $\gamma_1$  (二酸化炭素) が減少し、②  $\gamma_2$  (アルコール) が増加した。また温度間で比較をした際、両方の系共に 298 K の  $\gamma_2$  の増加が少ないことがわかった。これは活量係数がもともと理想溶液との隔たりを表すことを鑑みると、アルコールがより理想溶液に近づいていることがわかる。この現象も特異であり、この原因についてはこの後の検討項目でも解明できておらず、課題となった。

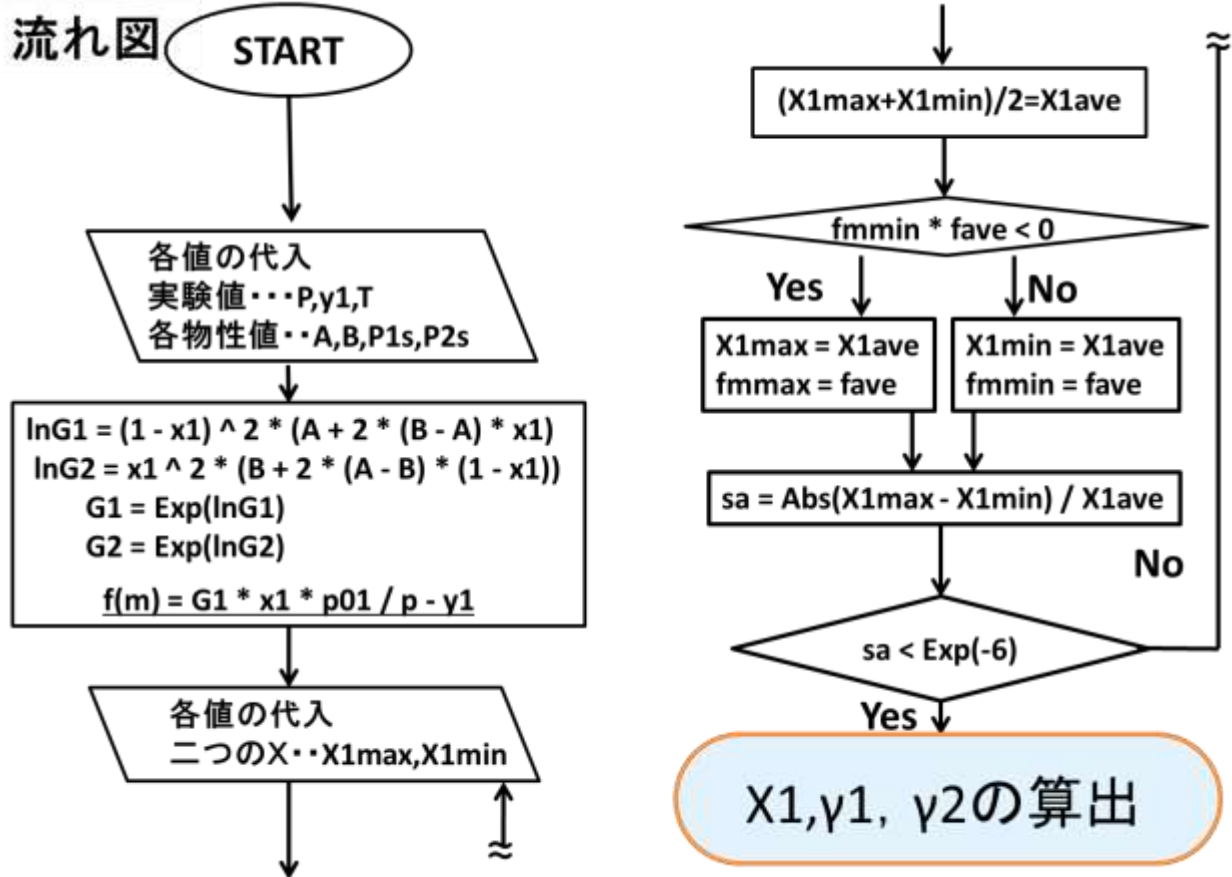


Fig.3-20 マーギュレス式推算プログラム流れ図

### 3-2-2. クラスター化係数を含む修正マーギュレス式による液相組成、活量係数推算

3-2-1.のモデルの欠点として、本研究以外の測定結果のように、CO<sub>2</sub>の純蒸気圧点に単調増加して収束することを想定してしまっている事である。(Fig.3-20) によって本研究の測定結果のように、純蒸気圧に近づくにつれて $x_1$ が減少するように、式に新たな項を加えて修正することにした。この式を以降、修正マーギュレス式と呼称する。

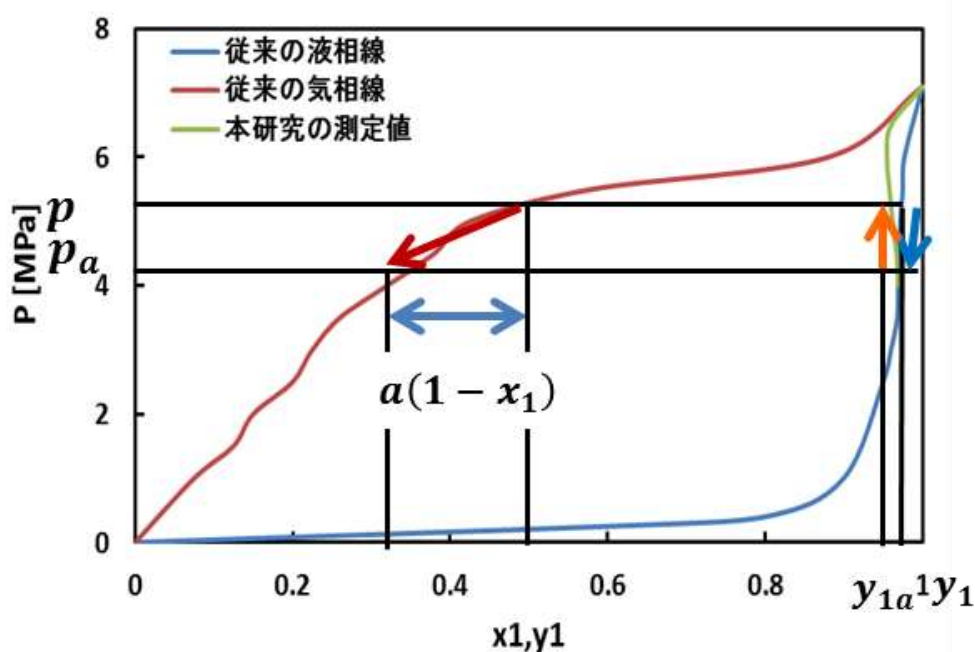


Fig.3-21. クラスター化係数解説用 P vs y1

修正マーギュレス式の従来型との変更点を挙げると、クラスター化係数  $a$  の追加である。 $a$  とはクラスター化している CO<sub>2</sub> とアルコールの液相組成の比である。これにより、液相組成、活量係数の値が変更される。クラスター化係数の設定の意図は、本実験系における液相組成がクラスター形成の際に消費された CO<sub>2</sub> の液組成分率を考慮することである。

よって以下(4.2-5)式のように定義した。

$$a = (x_1 - x_{1a}) / (1 - x_1) = (x_1 - x_{1a}) / x_2 \quad \dots(4.2-5)$$

本計算では(4.2-5)式を変形し

$$x_{1a} = x_1(1 + a) - a \quad \dots(4.2-5)'$$

とすることで、クラスター化を考慮した液相組成を  $x_{1a}$  とし、 $x_{1a}$  を再び(4.2-1)～(4.2-4)式に代入することで  $\gamma_1$ 、 $\gamma_2$  の修正値を算出した。

メタノール系、メタノール系の推算結果を Table3-23～22 に示す。303 K におけるクラスター化係数 vs  $x_1$  のグラフを Fig.3-22.23 にまとめた。またプログラムの流れ図を以下 Fig.3-20 に示す。

Table3-23. 303 K における二酸化炭素 - メタノール系実験、推算結果

P [MPa]	x1 [-]	y1 [-]	$\gamma_1$	$\gamma_2$	a
7	0.984497	0.995346	1.002542	5.272681	0.996094
6.5	0.937988	0.996405	1.038636	3.863341	0.996094
6	0.624939	0.997775	1.388383	1.461614	0.996094
5.5	0.59375	0.998153	1.381603	1.412458	0.996094
5	0.5	0.999473	1.558551	1.220179	0.500005
4.5	0.5	0.99967	1.558551	1.220179	1.01E-05
4	0.5	0.999787	1.558551	1.220179	1.01E-05

Table3-24. 298 K における二酸化炭素 - メタノール系実験、推算結果

P [MPa]	x1 [-]	y1 [-]	$\gamma_1$	$\gamma_2$	a
6	0.968872	0.994017	1.009981	4.212934	0.996094
5.5	0.875122	0.994185	1.145859	2.384859	0.996094
5	0.515625	0.999763	1.488779	1.183961	0.996094
4.5	0.5	0.999808	1.515516	1.162412	0.500005
4	0.5	0.999461	1.515516	1.162412	0.500005

Table3-25. 293 K における二酸化炭素 - メタノール系実験、推算結果

P [MPa]	x1 [-]	y1 [-]	$\gamma_1$	$\gamma_2$	a
5.5	0.984863	0.996565	1.002411	5.673639	0.996094
5	0.875488	0.991748	1.156153	2.792928	0.996094
4.5	0.624512	0.99646	1.930253	1.213503	0.746096
4	0.562256	0.997419	1.933158	1.168926	0.501958

Table3-26. 303 K における二酸化炭素 - エタノール系実験、推算結果

P [MPa]	x1 [-]	y1 [-]	$\gamma_1$	$\gamma_2$	a
7	0.984863	0.994992	1.000575	5.0677	0.996094
6.5	0.937988	0.995153	1.009829	4.010858	0.996094
6	0.875488	0.995211	1.038536	3.045208	0.996094
5.5	0.624512	0.997056	1.317531	1.44414	0.996094
5	0.5625	0.9989	1.316011	1.446915	0.500005
4.5	0.5	0.99899	1.529973	1.189461	1.01E-05
4	0.5	0.999772	1.529973	1.189461	1.01E-05

Table3-26.298 K における二酸化炭素 - エタノール系実験、推算結果

P [MPa]	x1 [-]	y1 [-]	$\gamma_1$	$\gamma_2$	a
6	0.969238	0.9951	0.997221	1.233362	0.996094
5.5	0.937988	0.99551	0.990408	1.356181	0.996094
5	0.890137	0.9985	0.978542	1.530757	0.996094
4.5	0.875244	0.99897	0.982262	1.435806	0.5
4	0.875244	0.99931	0.982262	1.435806	0.5

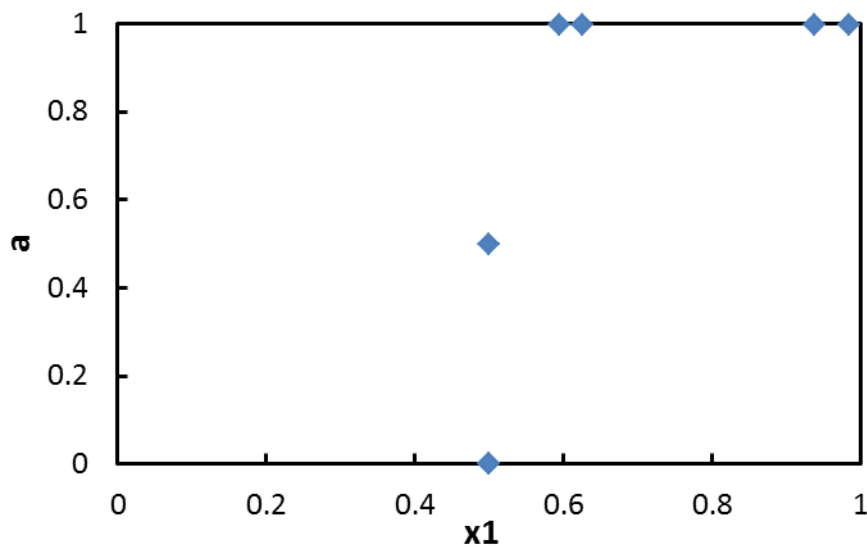


Fig.3-22 303K における二酸化炭素 - メタノール系クラスター化係数の変化傾向

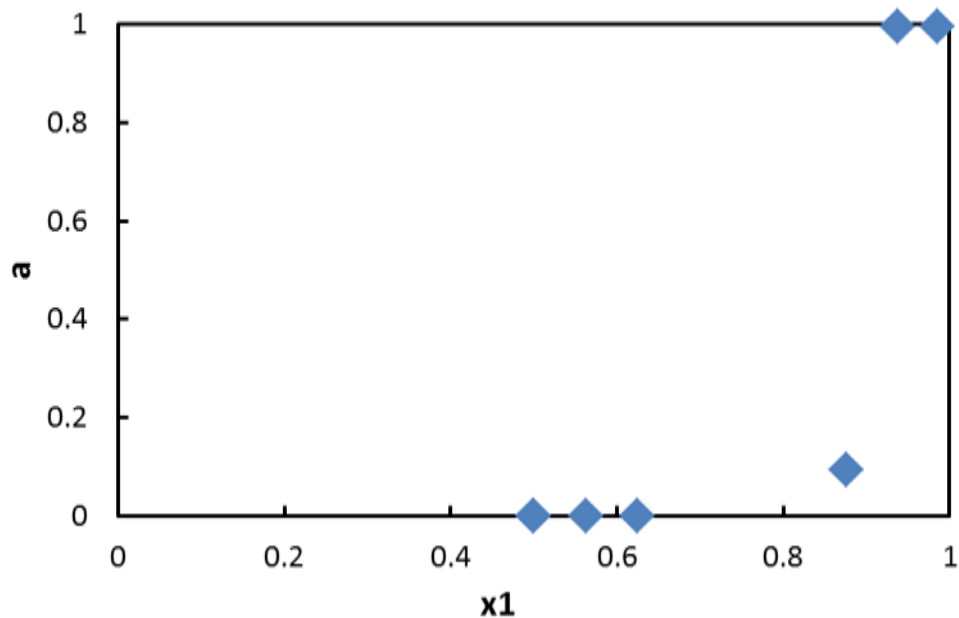


Fig.3-22 303K における二酸化炭素 - エタノール系クラスター化係数の変化傾向



以上結果より、活量係数 $\gamma$ がクラスター化を考慮した形に修正され値が最適化された。また  $a=1$  となったため、クラスター化している  $\text{CO}_2$  とアルコールの液相組成が同モル量であることが示された。これにより二酸化炭素とアルコールは 1:1 で配位していることが定量的に示された。

### 3-3-3.本研究で用いた Excel VBA ソースコード一例

本項で実際作成した Excel VBA のソースコードを示す。注釈を入れてあるが、Cells のコマンドには実験値や文献値を代入している点を参照されたし。

#### マーギュレス式用プログラム

Sub x1 を求める 590

'変数宣言

Dim y1 As Single, x1 As Single, x2 As Single, G1 As Single, p01 As Single, p As Single, A As Single, B As Single, T As Single, G2 As Single

Dim sa As Single, x1max As Single, x1min As Single, x1ave As Single, fm As Single, pcal As Single, fave As Single

'データ入力

y1 = Cells(59, 5).Value '行変更セル

p = Cells(59, 3).Value '行変更セル

p01 = 6.45 '温度ごと変更セル

p02 = 0.017 '温度ごと変更セル

T = 298.15

A = 1.663

B = 0.602

'繰り返し処理と分岐処理

x1max = 1# '変更セル

x1min = 0.3 '変更セル

x1 = x1min

x2 = 1 - x1

$\ln G1 = (1 - x1)^2 * (A + 2 * (B - A) * x1)$

$\ln G2 = x1^2 * (B + 2 * (A - B) * (1 - x1))$

G1 = Exp(lnG1)

G2 = Exp(lnG2)

pcal = G1 \* x1 \* p01 + G2 \* (1 - x1) \* p02

fm = G1 \* x1 \* p01 / p - y1

fmmax = G1 \* x1max \* p01 / p - y1

fmmin = G1 \* x1min \* p01 / p - y1

If (fmmin \* fmmax > 0) Then

Cells(56, 1) = "不能"

End If

```
xlave = (x1max + x1min) / 2
```

```
Do
```

```
  x1 = xlave
```

```
  xlave = (x1max + x1min) / 2
```

```
  lnG1 = (1 - x1) ^ 2 * (A + 2 * (B - A) * x1)
```

```
  lnG2 = x1 ^ 2 * (B + 2 * (A - B) * (1 - x1))
```

```
  G1 = Exp(lnG1)
```

```
  G2 = Exp(lnG2)
```

```
  pcal = G1 * x1 * p01 + G2 * (1 - x1) * p02
```

```
  fave = G1 * x1 * p01 / pcal - y1
```

```
  If (fm * fave < 0) Then
```

```
    x1max = xlave
```

```
  Else
```

```
    x1min = xlave
```

```
  End If
```

```
  sa = Abs(x1max - x1min) / xlave
```

```
DoEvents
```

```
If sa < Exp(-5) Then Exit Do
```

```
Loop
```

```
'結果の表示
```

```
  Cells(59, 6).Value = x1 '行変更セル
```

```
  Cells(59, 7).Value = G1 '行変更セル
```

```
  Cells(59, 8).Value = G2 '行変更セル
```

```
  Cells(59, 9).Value = sa '行変更セル
```

```
End Sub
```

## 修正マーギュレス式用プログラム

Sub 結果の x1 を求める 230

'変数宣言

Dim y1 As Single, x1 As Single, x2 As Single, G1 As Single, p01 As Single, p As Single, A As Single, B As Single, T As Single, G2 As Single

Dim sa As Single, x1max As Single, x1min As Single, x1ave As Single, fm As Single, pcal As Single, fave As Single, c As Single, cmin As Single, cmax As Single, x1c As Single, y1c As Single

'データ入力

y1 = Cells(23, 9).Value '行変更セル  
p = Cells(23, 7).Value '行変更セル  
p01 = 7.22 '温度ごと変更セル  
p02 = 0.01 '温度ごと変更セル  
T = 303.15 '温度ごと変更セル  
A = 0.694 '温度ごと変更セル  
B = 1.701 '温度ごと変更セル

'繰り返し処理と分岐処理

x1max = 1# '変更セル  
x1min = 0.5 '変更セル  
cmax = 0.00001 '変更セル  
cmin = 1 '変更セル  
x1 = x1min  
x2 = 1 - x1  
c = cmin  
lnG1 = (1 - x1) ^ 2 \* (A + 2 \* (B - A) \* x1)  
lnG2 = x1 ^ 2 \* (B + 2 \* (A - B) \* (1 - x1))  
G1 = Exp(lnG1)  
G2 = Exp(lnG2)  
  
x1c = x1 \* (1 + c) - c  
lnG1c = (1 - x1c) ^ 2 \* (A + 2 \* (B - A) \* x1c)  
lnG2c = x1c ^ 2 \* (B + 2 \* (A - B) \* (1 - x1c))  
G1c = Exp(lnG1c)

```

G2c = Exp(lnG2c)
pc = G1c * x1c * p01 + G2c * (1 - x1c) * p02
y1c = G1c * x1c * p01 / pc
fmin = pc - p
hmin = y1c - y1

```

```

x1c = x1max * (1 + cmax) - cmax
lnG1c = (1 - x1c) ^ 2 * (A + 2 * (B - A) * x1c)
lnG2c = x1 ^ 2 * (B + 2 * (A - B) * (1 - x1c))
G1c = Exp(lnG1c)
G2c = Exp(lnG2c)
pc = G1c * x1c * p01 + G2c * (1 - x1c) * p02
y1c = G1c * x1c * p01 / pc
fmax = pc - p
hmax = y1c - y1

```

```

x1ave = (x1max + x1min) / 2
cave = (cmax + cmin) / 2
Do
c = cave
cave = (cmax + cmin) / 2
Do
x1 = x1ave
x1ave = (x1max + x1min) / 2
lnG1 = (1 - x1) ^ 2 * (A + 2 * (B - A) * x1)
lnG2 = x1 ^ 2 * (B + 2 * (A - B) * (1 - x1))
G1 = Exp(lnG1)
G2 = Exp(lnG2)
pcal = G1 * x1 * p01 + G2 * (1 - x1) * p02
c = cave
x1c = x1 * (1 + c) - c
lnG1c = (1 - x1c) ^ 2 * (A + 2 * (B - A) * x1c)
lnG2c = x1 ^ 2 * (B + 2 * (A - B) * (1 - x1c))
G1c = Exp(lnG1c)
G2c = Exp(lnG2c)
pc = G1c * x1c * p01 + G2c * (1 - x1c) * p02
y1c = G1c * x1c * p01 / pc
fave = pc - p
have = y1c - y1

```

```
If fmin * fave < 0# Then
```

```
    x1max = x1ave
```

```
    fmax = fave
```

```
Else
```

```
    x1min = x1ave
```

```
    fmin = fave
```

```
End If
```

```
    If hmin * have < 0# Then
```

```
        cmax = cave
```

```
        hmax = have
```

```
    Else
```

```
        cmin = cave
```

```
        hmin = have
```

```
End If
```

```
    sa1 = Abs(x1max - x1min) / x1ave
```

```
    sa2 = Abs(cmax - cmin) / cave
```

```
DoEvents
```

```
If sa1 < Exp(-2) Then Exit Do
```

```
Loop
```

```
DoEvents
```

```
If sa2 < Exp(-5) Then Exit Do
```

```
Loop
```

'結果の表示

```
Cells(23, 11).Value = x1ave '行変更セル
```

```
Cells(23, 12).Value = G1 '行変更セル
```

```
Cells(23, 13).Value = G2 '行変更セル
```

```
Cells(23, 14).Value = sa '行変更セル
```

```
Cells(23, 15).Value = cave '行変更セル
```

```
Cells(23, 16).Value = G1c '行変更セル
```

```
Cells(23, 17).Value = G2c '行変更セル
```

```
Cells(23, 18).Value = sa2 '行変更セル
```

```
End Sub
```

### 3-3.部分モル過剰量の解析

本研究では緒言で説明したようにエンタルピーとエントロピーを用いて解析を行った。本研究では 298 K を基準とし、303 K と 298 K の比較により微係数を算出した。エンタルピーについての結果を Table3-27~28.グラフ結果を Fig.3-23,24 にまとめた。またエントロピーについて Table3-29.30 グラフ結果を Fig.3-25,26 にまとめた。

Table3-26.298 K における二酸化炭素 - メタノール系実験、エンタルピー

MeOH 系	CO2	MeOH
x1(cal)	Hi/RT0	Hi/RT0
0.984497	8.32E-05	0.022837
0.937988	0.000771	0.016092
0.624939	0.011473	0.008195
0.59375	0.00253	-0.00476
0.5	0.008578	-0.00336

Table3-27.298 K における二酸化炭素 - エタノール系実験、エンタルピー

EtOH 系	CO2	EtOH
x1(cal)	Hi/RT0	Hi/RT0
0.984863	2.19E-05	0.024229
0.937988	0.000209	0.019638
0.875488	0.004682	0.014171
0.624512	0.000787	0.001639
0.5625	0.004662	0.001898

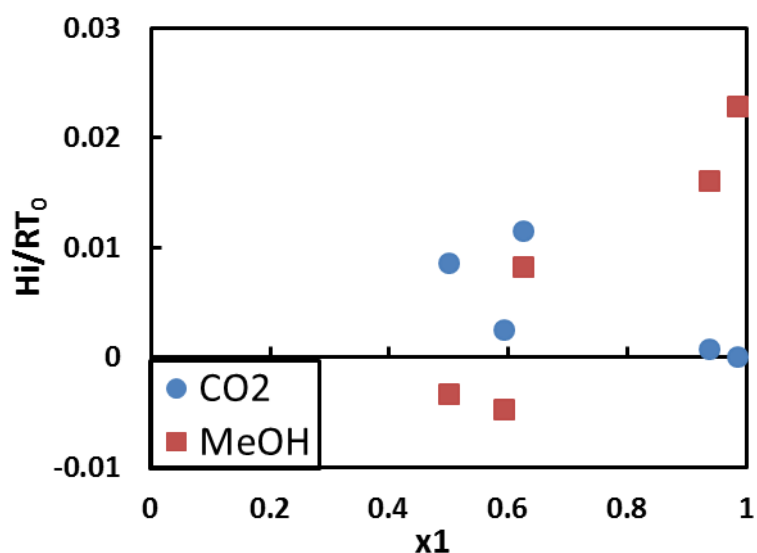


Fig.3-23 メタノール系のエンタルピーの変化傾向



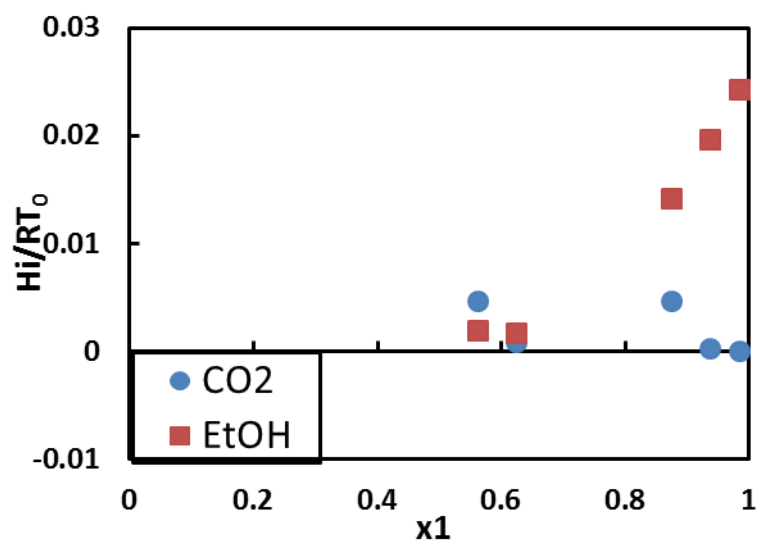


Fig.3-24 エタノール系のエンタルピーの変化傾向

Table3-28.298 K における二酸化炭素 - メタノール系実験、エントロピー

MeOH 系	CO2	MeOH
x1(cal)	Si/R	Si/R
0.984497	-0.00218	-1.25746
0.937988	-0.03634	-0.90656
0.624939	-0.12394	-0.21373
0.59375	-0.67138	-0.07856
0.5	-0.4898	-0.07716

Table3-29.298 K における二酸化炭素 - メタノール系実験、エントロピー

EtOH 系	CO2	EtOH
x1(cal)	Si/R	Si/R
0.984863	-0.00055	-1.59866
0.937988	-0.00957	-1.36937
0.875488	-0.03313	-1.0994
0.624512	-0.27497	-0.36588
0.5625	-0.26994	-0.36754

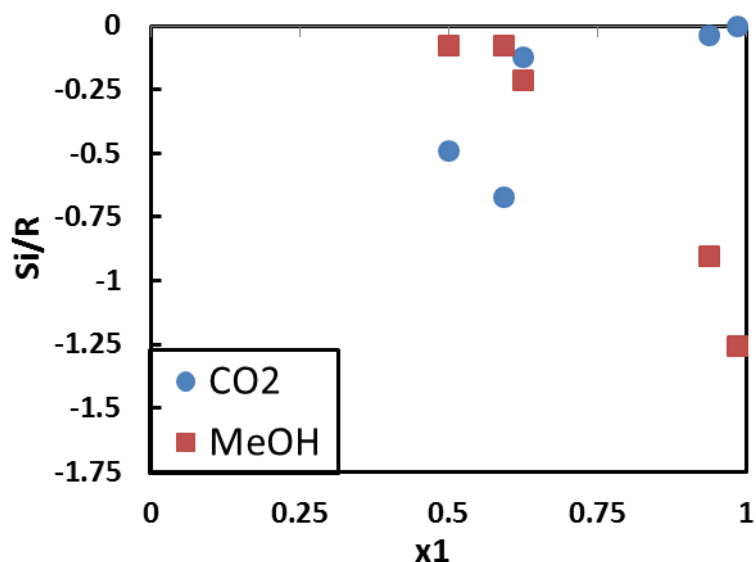


Fig.3-25 メタノール系のエントロピーの変化傾向

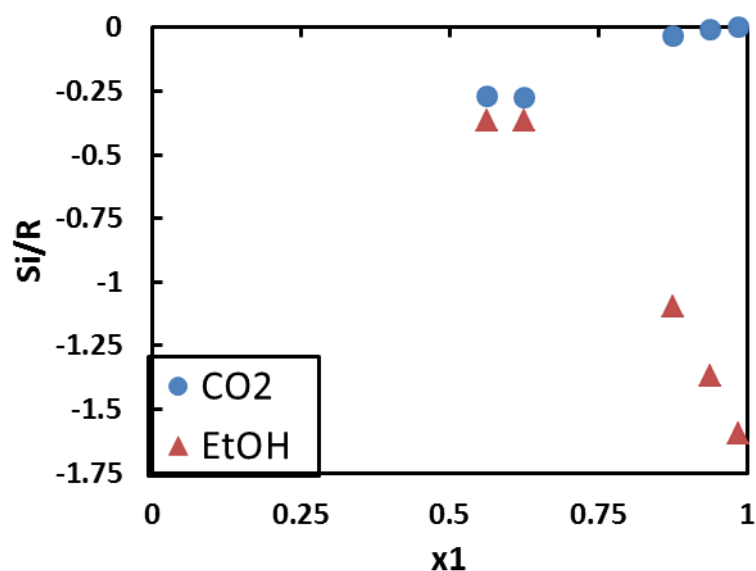


Fig.3-26 メタノール系のエントロピーの変化傾向

結果よりエンタルピーの変化は微小である、低沸点成分 ( $\text{CO}_2$ ) のエンタルピー ( $H_i$ ) が正の領域において減少していることがわかった。高沸点成分 (アルコール) のエンタルピー ( $H_i$ ) が増加した。これは分子間相互作用が弱くなったことが影響していると考えている。

またエントロピーの結果より、低沸点成分 ( $\text{CO}_2$ ) のエントロピー ( $S_i$ ) が負の領域において減少していることがわかった。これは二酸化炭素が標準状態に近づいている為だと考えられる。また高沸点成分 (アルコール) のエントロピー ( $S_i$ ) が減少した。これは  $\Rightarrow$  分子配列の規則性が高まった為だと考えられる。

またエントロピー、エンタルピー間の比較をした。エントロピーの方がエンタルピーの10倍の値で変動していることがわかった。よってクラスター化はエントロピーに支配されていると考えられる。

また MeOH と EtOH との比較により EtOH のほうがより低い値をとったことがわかった。これは EtOH のほうがより規則性が高まった

## 第四章 結言

今回の結果、考察より以下のことがわかった。

- ・液面高さを高めて平衡状態を達成した
- ・純蒸気圧に収束しない特異な現象を再現できた
- ・クラスター化係数を用いて $\text{CO}_2$ とアルコールの会合を説明した
- ・部分モル過剰量よりクラスター形成は $S_i$ が支配的であり

アルコール周りに会合した $\text{CO}_2$ の規則性が高まった

## 謝辞

本研究にあたってきめ細やかな指導をして頂きました加藤寛教授、客員研究員でいらっしゃいます Freitag Joerg 様には心より感謝申し上げます。また修士より入学してきた私に首都大学東京の決まり等教えて下さった。栗原駿一君、西上純平君にも多大な感謝を申し上げます。